

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ
FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR Y AMBIENTALES
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

TESIS DOCTORAL

**UTILIZACIÓN DE TÉCNICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS
COMO HERRAMIENTA DE CONTROL DE CONTAMINACIÓN
DE SEDIMENTOS**

Fatiha Oudghiri Idrissi Youssefi

Cádiz, Julio de 2013

**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ
FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR Y AMBIENTALES
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE**

TESIS DOCTORAL

**UTILIZACIÓN DE TÉCNICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS COMO
HERRAMIENTA DE CONTROL DE CONTAMINACIÓN DE
SEDIMENTOS**

Fatiha Oudghiri Idrissi Youssefi

Cádiz, Julio de 2013

UTILIZACIÓN DE TÉCNICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS COMO HERRAMIENTA DE CONTROL DE CONTAMINACIÓN DE SEDIMENTOS

Memoria presentada por la Licenciada **Dña. Fatiha Oudghiri Idrissi Youssefi** para optar
al **Grado de Doctor** por la Universidad de Cádiz



Fdo: Fatiha Oudghiri Idrissi Youssefi

Cádiz, 2013

La presente tesis doctoral ha sido dirigida por los doctores **Dña. M^a Rocío Rodríguez Barroso**, Profesora Titular del Área de Tecnologías del Medio Ambiente y **D. José Luis García Morales**, Profesor Titular del Área de Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Cádiz, y cumple los requisitos exigidos por la legislación vigente.

LOS DIRECTORES:


Fdo.: Dr. Dña. M^a Rocío Rodríguez Barroso




Fdo.: Dr. D. José Luis García Morales

VºBº



Fdo. : Dr. D. Diego Sales Márquez

Director del Departamento de Tecnologías del Medio Ambiente

Agradecimientos

Es difícil entender la importancia de los agradecimientos de una Tesis Doctoral hasta que no se ha terminado. En ese momento te das cuenta de cuánto tienes que agradecer a tanta gente. Intentaré resumir en unas líneas la gratitud que siento a todas las personas que han estado presentes durante esa etapa, haciendo posible que hoy deje de ser un sueño para pasar a ser una realidad.

En primer lugar a la profesora Dra. D^a. María del Rocío Rodríguez Barroso, directora de esta Tesis, sin ella no hubiera sido posible sacar esta Tesis adelante. Le agradezco por su apoyo, su continua y acertada orientación, marcando las líneas a seguir durante la investigación, por estar siempre a mi lado, en los buenos y malos momentos, animándome siempre a continuar, por su enorme corazón y por sus palabras cariñosas en los momentos difíciles, también quiero darle las gracias por preocuparse siempre por buscarme financiación y de hacerme lo difícil fácil. Para mí ha sido mucho más que mi directora de Tesis pudiendo contar con ella siempre que la he necesitado, muchas gracias.

Al profesor Dr. D. José Luis García Morales, codirector de esta Tesis, por la confianza depositada en mí, por su gran simpatía y su amabilidad, que nunca me ha negado su ayuda y que ha estado siempre dispuesto a escucharme y orientarme. Le agradezco por su constante apoyo científico y personal para la realización del presente trabajo.

Al decano de Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales Prof. Dr. D. José M^a Quiroga Alonso, le agradezco que me haya abierto hace ya tres años las puertas de su grupo de trabajo, por su gran generosidad y por todo su apoyo brindado a la realización de la presente Tesis. Asimismo, quiero expresar mis más sinceros agradecimientos al Director del Departamento Tecnologías del Medio Ambiente, Prof. Dr. D. Diego Sales Márquez, por toda su ayuda.

A los profesores Dr. D. Eduardo Blanco Ollero y Dra. D^a. Milagrosa Ramírez del Solar, Departamento de Física de la Materia Condensada, por su apoyo, sus sabios consejos. Les agradezco por estar siempre dispuestos a cualquier discusión en análisis térmicos.

Al profesor Dr. D. Bouchta El Moumni de la Facultad de Ciencias y Técnicas de Tánger, Universidad Abdelmalek-Essaadi, actualmente Decano de la Facultad Polydisciplinaire de Larache, le agradezco por su gran simpatía, su disponibilidad a cualquier ayuda y su colaboración en los diferentes proyectos.

Al Doctor D. Youssef Benhamou, por su gran gentileza y sus consejos, a quien debo expresar mi sincero agradecimiento por su ayuda en el laboratorio que me ha ofrecido hace ya tres años.

A los miembros del Tribunal, que generosamente han aceptado formar parte del mismo.

Al profesor Dr. D. Nabil Allali de la Facultad de Ciencias y Técnicas de Tánger, Universidad Abdelmalek-Essaadi, por su amabilidad y su ayuda.

Al profesor Dr. D. Juan Moreno Gutiérrez, Director de la Escuela de Ingenierías Marina, Náutica y Radioelectrónica, por su ayuda y su gran generosidad durante los viajes de Marruecos y Bélgica dentro del programa Tempus.

A la Universidad de Cádiz que me ha recibido con manos abiertas y por su apoyo para la realización del presente trabajo.

A todos los profesores del Departamento Tecnologías del Medio Ambiente y demás profesores. Agradezco en desorden a Asunción Acevedo, Dolores Coello, Montserrat Pérez, Rosario Solera, Juan Antonio López, Carmen Fernández y Carmen Garrido por su amistad y su apoyo. Siempre los recordaré con con cariño.

A todos mis compañeros del grupo Tecnologías del Medio Ambiente, tanto a los que están como a los que se han marchado, por su amistad y su apoyo en todo momento durante la realización del presente trabajo. Agradezco en desorden a Antonio, María José, Mercedes, Nieves, María, Juanjo, Pablo, Kaoutar, Rubén, Raúl, Soraya, Rocío, Dani, Julia, Leo, Fabi, Fernando, José y a todos los demás compañeros.

A mis amigos Rocío, Manolo y mis dos queridos Laura y Alberto por ayudarme a desconectar del trabajo para disfrutar y por los momentos inolvidables que hemos pasado juntos. Siempre los recordaré con mucho cariño.

A todos mis amigos fuera del ámbito universitario. Le agradezco especialmente a Imane por animarme a terminar mis estudios. A Narjisse, Najlae y Latifa por su amistad, su amabilidad y por todos los momentos agradables que hemos pasado juntas durante sus estancias en España. A Zakia por su simpatía y por escucharme y animarme. A Jesús y su mujer por su generosidad. Asimismo, a las compañeras de piso Jessica y Fiorenza, pues aunque vivimos pocos meses juntas fueron momentos agradables.

A España y Cádiz especialmente que me ha hecho sentir en una segunda casa.

A mi familia se lo debo todo, en ellos he tenido el apoyo continuo e imprescindible para poder llevar a cabo este trabajo. A mi madre, por su amor y su paciencia, quien ha estado a mi lado en cada momento de mi vida y ha sido el apoyo necesario cuando todo parece complicarse. A mi padre, por su amor, su esfuerzo y sacrificio para darme lo mejor durante toda mi vida. A mis hermanos: Mourad, Hicham y Mohcine, por su amor y por estar ahí siempre que necesité su ayuda. A mi hermana Noura y su marido Ziyad, por su cariño, su apoyo y por los momentos agradables que hemos pasado en Francia. A mi cuñada Aliae y a mi querido sobrino Haitham, por animarme y por su cariño.

Gracias a “Allah” por ayudarme y estar siempre a mi lado en los momentos difíciles.

Perdón a aquellos que he olvidado.

A mi familia

ÍNDICE

ÍNDICE

ABREVIATURAS	v
RESUMEN.....	vii
<hr/>	
CAPITULO 1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS	1
<hr/>	
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	7
2.1. ESTUDIO DEL SEDIMENTO MARINO	9
2.1.1. Constitución y clasificación de sedimentos	9
2.1.2. Distribución granulométrica	10
2.1.3. Geoquímica de los sedimentos y biodisponibilidad de contaminantes.....	12
2.1.3.1. Contaminantes orgánicos.....	12
2.1.3.2. Nutrientes	12
2.1.3.3. Metales pesados	13
2.1.4. Procesos de interacción sedimento-agua	20
2.1.5. Procesos de adsorción de contaminantes en sedimentos	22
2.1.6. Factores físico-químicos que afectan a la movilidad de metales	23
2.2. DESCONTAMINACIÓN DE SEDIMENTOS MEDIANTE LA EXTRACCIÓN DE METALES PESADOS	25
2.3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y APLICACIONES A LA INVESTIGACIÓN.....	28
2.3.1. Análisis térmico	28
2.3.2. Análisis termogravimétrico (ATG o TG)	28
2.3.3. Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	32
2.3.4. Técnicas acopladas (ATG-FTIR)	34
2.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

CAPÍTULO 3. MATERIAL Y MÉTODOS	43
3.1. DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO	45
3.1.1. Localización de los puntos de muestreo	45
3.1.2. Toma y procesado de las muestras	47
3.1.3. Tratamientos previos	50
3.1.3.1. Tamizado de sedimentos	50
3.1.3.2. Secado de sedimentos.....	51
3.1.3.3. Pretratamiento de las muestras.....	51
3.2. ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICOS DE SEDIMENTOS	52
3.2.1. Granulometría	52
3.2.2. Determinación del peso seco y humedad.....	53
3.2.3. Determinación de la materia orgánica	54
3.2.4. Determinación del carbono orgánico oxidable.....	56
3.2.5. Determinación de nitrógeno Kjeldahl.....	57
3.2.6. Determinación de los carbonatos	58
3.2.7. Determinación de metales pesados.....	60
3.3. DESCONTAMINACIÓN DE SEDIMENTOS MEDIANTE LA EXTRACCIÓN DE METALES PESADOS	63
3.4. TÉCNICAS INSTRUMENTALES	65
3.4.1. Análisis termogravimétrico (ATG)	65
3.4.1.1. Caracterización del equipo	65
3.4.1.2. Software de control del instrumento STA 6000.....	66
3.4.1.3. Calibración del equipo.....	66
3.4.1.4. Presentación y tratamiento de resultados.....	67
3.4.1.5. Factores que influyen sobre los resultados termogravimétricos	68
3.4.1.6. Condiciones Experimentales.....	73
3.4.2. Espectroscopia infrarroja	75
3.4.2.1. Principio general	75
3.4.2.2. Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	76
3.4.2.3. Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)	77
3.4.2.4. Absorción/Transmisión	78
3.4.2.5. Interpretación de espectros	79

3.4.2.6. Condiciones experimentales y obtención de espectros FTIR-ATR	80
3.4.3. Análisis Termogravimétrico acoplado a Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (ATG-FTIR).....	81
3.4.3.1. Condiciones experimentales	81
3.4.3.2. Software de control de ATG-FTIR	81
3.4.3.3. Protocolo de análisis de ATG-FTIR.....	82
3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
<hr/>	
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
Capítulo 4.1. Rapid screening of estuarine sediments properties using thermogravimetric analysis and attenuated total reflectance (ATR) by Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry	89
Capítulo 4.2. Investigation of possible contamination of port sediments by means of ATR-FTIR spectroscopy and thermal analysis	109
Capítulo 4.3. TG–FTIR analysis on pyrolysis and combustion of marine sediment....	133
Capítulo 4.4. Novel use of TGA-FTIR technique to predict the pollution degree in marine sediments	153
Capítulo 4.5. Evaluation of sediments decontamination by chelating agents using thermogravimetric analysis.....	171
<hr/>	
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES GENERALES	187
<hr/>	
ANEXOS. ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS	193
<hr/>	

ABREVIATURAS

ATG o TG: Análisis Termogravimétrico

FTIR-ATR: Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier con Reflectancia Total atenuada.

ATG-FTIR: Análisis Termogravimétrico acoplado con Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier.

EGA: Análisis de Gases Evolucionados

DTG: Termogravimetría Diferencial

DTA: Análisis Térmico diferencial

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido

XRD: Difracción de rayos X

MS: Espectrometría de Masas

TG-MS Análisis Termogravimétrico acoplado con Espectrometría de Masas

¹³C-NMR: Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear del carbono 13

ICP-MS: Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente

ICP-AES: Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente

r.p.m: Revoluciones por minuto

EDTA: Acido Etileno Diamino Tetraacético

MO: Materia orgánica

CO: Carbono orgánico

NT: Nitrógeno total

CaCO₃: Carbonatos

PLI: Índice de carga de contaminación

CF: Factor de contaminación

RESUMEN

El propósito de la presente Tesis Doctoral es analizar las posibilidades y potencialidades de utilización de diferentes técnicas instrumentales tales como, el análisis termogravimétrico (ATG), la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) y el análisis termogravimétrico acoplado a espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (ATG-FTIR) como herramienta para evaluar la contaminación de sedimentos en ambientes marinos y de estuarios.

El trabajo realizado se estructura en 5 capítulos: en el ***capítulo 1***, se presenta una introducción de la investigación desarrollada y se describen los objetivos planteados, tanto el general como los específicos. En el ***capítulo 2***, se detallan los antecedentes bibliográficos relacionados con las distintas temáticas tratadas. En el ***capítulo 3***, se muestran los materiales y métodos llevados a cabo en el presente estudio. En el ***capítulo 4***, se exponen los resultados de los distintos trabajos experimentales realizados en el ámbito de la Tesis Doctoral, utilizando el formato de artículo científico con la estructura de: *introducción, material y métodos, resultados y discusión, conclusiones, agradecimientos y bibliografía*. Éstos están escritos en el idioma inglés y se encuentran enviados y bajo revisión en distintas revistas internacionales incluidas en el Science Citation Index. Este capítulo está subdividido en 5 apartados: dos dedicados a los estudios de estimación indirecta de distintos parámetros químicos y la predicción o preselección (screening) de sedimentos contaminados en base a datos termogravimétricos y FTIR-ATR. Otro se ha centrado en la comparación del proceso de descomposición térmica en atmósfera inerte (pirólisis) y en atmósfera oxidante (combustión). El cuarto se encuentra relacionado con las potencialidades del posible uso predictivo del grado de contaminación de sedimentos mediante la aplicación de la técnica ATG-FTIR en procesos de combustión. Y un último apartado, centrado en la aplicación del análisis termogravimétrico como técnica de evaluación del proceso de descontaminación de sedimentos. Finalmente, en el ***capítulo 5*** se presentan las conclusiones generales de la Tesis.

Los resultados del estudio realizado se organizan según el siguiente esquema desarrollado:

En el **capítulo 1: Introducción y Objetivos**, se presenta el una visión general del objeto de la investigación y se expone el objetivo general a alcanzar en la presente Tesis Doctoral, así como los objetivos específicos necesarios para su consecución.

En el **capítulo 2: Antecedentes bibliográficos**, se ha realizado una amplia revisión bibliográfica sobre la geoquímica de los sedimentos y los principales contaminantes, así como de los distintos métodos de descontaminación de sedimentos mediante la extracción de los metales pesados. Así mismo, el apartado final de este capítulo se ha centrado sobre las aplicaciones más recientes de las técnicas instrumentales (ATG, FTIR-ATR, ATG-FTIR) en diferentes campos de investigación.

En el **capítulo 3: Material y métodos**, se dedica a describir los equipos experimentales utilizados para cada tipología de ensayo. En él se incluyen los diferentes análisis realizados para las muestras y materiales de referencia utilizados en el laboratorio, y se describen específicamente las técnicas instrumentales llevadas a cabo en el presente estudio. Dentro de este último subapartado, se describen los factores que influyen sobre los resultados termogravimétricos en el sedimento: *el efecto de la velocidad de calentamiento y la cantidad de muestra, teniendo en cuenta un material de referencia comúnmente usado con esta técnica como es el oxalato cálcico*. A partir de los resultados obtenidos se propone un protocolo para los ensayos termogravimétricos realizados.

En el **capítulo 4: Resultados y discusión** se muestra los principales resultados experimentales obtenidos en esta tesis y una discusión de los mismos. En el **capítulo 4.1: Rapid screening of estuarine sediments properties using thermogravimetric analysis and attenuated total reflectance (ATR) by Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry**, se evalúa el grado de contaminación de los sedimentos marinos aplicando dos metodologías de análisis: estándar (parámetros físico-químicos) y técnicas instrumentales: *termogravimetría (TG) y espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR)*. La espectroscopia FTIR-ATR demostró ser una herramienta capaz de identificar los compuestos orgánicos e inorgánicos en sedimentos, tales como carbono orgánico,

arcillas y los grupos carboxilatos (COO^-), donde pueden unirse los contaminantes metálicos. Para este propósito, los resultados de TG de 14 muestras de sedimentos se compararon con respecto a la materia orgánica (OM), carbono orgánico (OC), nitrógeno total (TN), arcilla y carbonato de calcio (CaCO_3) analizados por métodos estándar. Los resultados mostraron que las pérdidas de peso registradas en el análisis TG, para un rango específico de temperaturas están linealmente correlacionadas con el contenido de los parámetros analizados en los sedimentos. Presentando como principal conclusión la posible recomendación del análisis termogravimétrico como una estimación indirecta de los parámetros mencionados, en un corto periodo de tiempo y con una reducción en el coste económico en reactivos y otros fungibles.

En el *capítulo 4.2: Investigation of possible contamination of port sediments by means of ATR-FTIR spectroscopy and thermal analysis*, se propone un método para el análisis por termogravimetría (ATG) para predecir la contaminación por metales pesados (Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, Cd y Hg) en los sedimentos portuarios, en entornos urbanos e industriales de la bahía de Cádiz. Para este propósito, se obtuvieron los resultados del análisis termogravimétrico de 14 muestras de sedimento, y se seleccionaron dos rangos de temperatura (W_1 , pérdida de peso (%) en el intervalo 200-650°C y W_2 , pérdida de peso (%) en el intervalo 650-900°C) como representativos de las posibles características singulares de los sedimentos. Las muestras con mayores valores de W_1 se caracterizaron por una prevalencia de la fracción fina y elevado contenido de metales, mientras que las muestras con mayores valores de W_2 destacan por presentar una composición predominantemente arenosa, y, en general, un bajo contenido de metales, puestos de manifiesto a través del *índice de carga de contaminación* (PLI). Asimismo, los análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR-ATR), demostraron ser una herramienta alternativa para la detección simultánea de los compuestos orgánicos y carbonatos, que junto con la técnica de ATG permitirían una detección simultánea, rápida y fiable del grado de contaminación de estos sedimentos.

En el *capítulo 4.3: TG-FTIR analysis on pyrolysis and combustion of marine sediment*, se compara la degradación térmica, en dos atmósferas diferentes: inerte (con nitrógeno) y oxidante (con aire sintético) de los sedimentos mediante análisis termogravimétrico. Asimismo, mediante el uso acoplado de la técnica espectrometría de

infrarrojo por transformada de Fourier (TG-FTIR) fue posible medir en tiempo real las emisiones generadas en el transcurso de estos dos procesos, proporcionando así una mejor comprensión de los compuestos formados en procesos de degradación térmica de pirólisis y combustión. Asimismo se detectaron más productos gaseosos en el espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) durante la combustión de sedimento que en su pirolisis. Recomendando el uso de la técnica TG-FTIR mediante combustión de sedimentos para identificar compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el mismo.

En el *capítulo 4.4: Novel use of TGA-FTIR technique to predict the pollution degree in marine sediments*, en base a los resultados del capítulo 4.3. se aplicó la técnica acoplada (ATG-FTIR) en procesos de combustión sobre sedimentos del puerto de Cádiz y una zona de control. Los resultados revelaron que la zona más contaminada genera elevados niveles de gases tales como dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor de agua, hidrocarburos alifáticos, éter aromático y amoníaco, mientras que la zona limpia generó pequeñas cantidades de gases de dióxido de carbono y vapor de agua, debido a los menores niveles de componentes químicos (materia orgánica, carbonatos, nitrógeno total, metales (Cu, Zn, Pb, Hg)). Los resultados del análisis TG-FTIR sugieren que las modificaciones en la estructura de los sedimentos portuarios son debido a diferentes contaminantes presentes en ellos.

Finalmente en el *capítulo 4.5: Evaluation of sediments decontamination by chelating agents using thermogravimetric analysis*, se investigó el proceso de extracción de los de metales pesados (Pb, Cu, Zn y Cd) de los sedimentos recogidos en el puerto de Cádiz mediante el uso de dos agentes quelantes: 0,3 M EDTA (pH 3,8 y 8) y citrato de sodio (1M). Asimismo, se evaluó la aplicación del análisis termogravimétrico sobre las muestras de sedimentos durante su proceso de descontaminación. Los resultados demuestran una correlación entre las pérdidas de peso y los resultados de extracción de metales pesados por lo que es posible emplear el ATG como técnica de control del grado de descontaminación.

En el *capítulo 5: Conclusiones Generales*, se presenta un resumen de las principales conclusiones obtenidas en el presente trabajo.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Introducción

La mayor parte de los contaminantes presentes en las zonas marinas costeras y portuarias tienen un origen antropogénico, debido a la presión humana, urbanización, turismo, agricultura, pesca, transporte marítimo, e industria.

Los contaminantes químicos constituyen el grupo más importante de contaminantes, debido a su gran número en el medio ambiente. Cuando estos contaminantes ingresan al medio marino tienen una baja solubilidad en agua y una alta afinidad por partículas, de esta forma pueden alcanzar los fondos marinos y una vez allí pueden incorporarse a los sedimentos. Por este motivo los sedimentos pueden actuar como fuentes de distintos contaminantes tales como metales pesados, compuestos orgánicos tóxicos, nutrientes y materia orgánica.

Los programas de vigilancia ambiental o monitorización son una de las herramientas más empleadas para identificar, seguir, regular, y controlar las concentraciones de compuestos químicos tanto en la columna de agua como en los sedimentos y los organismos asociados a ambos compartimentos. La monitorización consiste en la observación repetitiva en el espacio y tiempo de contaminantes utilizando métodos estandarizados de medida.

Los análisis físico-químicos son las técnicas más ampliamente utilizadas para poner de manifiesto los niveles de contaminación en los sedimentos. En la bibliografía se recogen distintas técnicas analíticas para determinar la presencia, incluso a nivel de trazas, de muchos contaminantes (metales pesados, compuestos orgánicos de síntesis, bifenilos policlorados, hidrocarburos policíclicos aromáticos, etc.). Frecuentemente tienen ciertas características que los hacen poco eficaces, como puede ser un elevado tiempo de análisis o la necesidad de una manipulación intensiva de la muestra previa al análisis. Estas características hacen que sean técnicas poco adecuadas para un control rutinario de contaminación en los sedimentos, principalmente por la demora en obtener el resultado.

Actualmente, uno de los principales retos en la ciencia aplicada a la protección del medio ambiente es la evaluación rápida de los posibles niveles de contaminación en los ecosistemas ante un determinado accidente ambiental. Esta disponibilidad de datos objetivos en un corto espacio de tiempo permitiría la toma de decisiones y el

establecimiento de posibles medidas paliativas, reparadoras y compensatorias para minimizar su impacto negativo.

En este sentido las herramientas predictivas o de preselección (screening) están adquiriendo mayor relevancia ya que pueden ser capaces de estimar la calidad o los niveles de contaminación de determinados escenarios ambientales en cortos periodos de tiempo. Las técnicas de análisis instrumental como puedan ser los análisis termogravimétricos (TG) acoplados con espectrometría de infrarrojo (FTIR) están teniendo mucho éxito como herramienta predictiva y alternativa a la caracterización mediante métodos estandarizados de sustratos sólidos, como pueden ser los sedimentos de zonas de estuarios con mayor influencia de contaminación antropogénica. Estas técnicas presentan una serie de ventajas, en comparación con los métodos tradicionales de análisis, ya que permiten identificar y estimar cuantitativamente compuestos químicos en los sedimentos de una forma rápida, con poca cantidad de muestra y sin pretratamientos de las mismas.

Objetivos

Así pues, en el presente trabajo de Tesis Doctoral, se ha abordado la viabilidad de la aplicación combinada de técnicas novedosas tales como el análisis termogravimétrico (ATG), la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) y el análisis termogravimétrico acoplado a espectrofómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (ATG-FTIR) para la caracterización de sedimentos marinos, así como el control de su contaminación y su posible aplicación en procesos de descontaminación. Para alcanzar este objetivo general, se han establecido los siguientes objetivos específicos o parciales:

1. Caracterización físico-química de la bahía de Cádiz en zonas adyacentes a vertidos antropogénicos.
2. Selección y puesta a punto de las condiciones operativas tanto del equipo ATG (analizador termogravimétrico), del FTIR (infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada) y de la combinación de ambas técnicas (ATG-FTIR) para identificar y cuantificar distintos contaminantes.

3. Utilización de la técnica termogravimétrica (ATG) como herramienta para identificar y estimar los compuestos orgánicos e inorgánicos en los sedimentos marinos.
4. Aplicación de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) para aportar información de una gran cantidad de compuestos químicos.
5. Evaluar la viabilidad de la utilización de la técnica combinada ATG-FTIR como herramientas predictivas o de preselección (*Screening*) de sedimentos contaminados.
6. Desarrollo de un protocolo de descontaminación de sedimentos contaminados por metales pesados y evaluación de su efectividad mediante la técnica termogravimétrica (ATG).

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1. ESTUDIO DEL SEDIMENTO MARINO

2.1.1. Constitución y clasificación de sedimentos

Los sedimentos marinos se encuentran compuestos, generalmente, por una mezcla de materiales con distintas características físicas, químicas y biológicas. Están constituidos principalmente por cuatro componentes o fracciones:

- **El agua intersticial o agua de poro**, que llena los espacios entre las partículas sólidas de la matriz, y que puede ser mayor al 50% en sedimentos superficiales.
- **El componente inorgánico**, constituido por los fragmentos de rocas y minerales producto de la erosión de los materiales terrestres.
- **El componente formado por la materia orgánica**, que ocupa una pequeña fracción en la totalidad de la composición, conformada por mezcla de proteínas, carbohidratos, lípidos y sustancias húmicas.
- **Los materiales derivados de origen antropogénico**, del que forman parte diversos tipos de contaminantes. Algunos sedimentos presentan cantidades significativas de distintos componentes considerados como peligrosos, por lo cual se pueden considerar como contaminados.

Un sedimento contaminado se puede definir como aquel material acumulado en el fondo de cuerpos de agua conteniendo sustancias químicas en exceso, en relación a criterios geoquímicos y/o toxicológicos de calidad, o que pueden tener efectos adversos en el medio ambiente o en la salud humana (Ingersoll, 1995; Burton, 2002).

2.1.2. Distribución granulométrica

El análisis granulométrico de una muestra de sedimento proporciona una medida de la distribución por tamaños de las partículas individuales que lo componen. Los sedimentos rara vez están formados por partículas de un mismo intervalo de tamaños, por lo que su textura estará basada en las distintas combinaciones que tengan lugar entre lo que genéricamente se denomina arena, limo o arcilla. No obstante, para realizar su análisis granulométrico, las partículas son asimiladas a esferas de volumen equivalente al diámetro medio de los distintos componentes (Gee *et al.*, 1986). De este modo, los resultados que se obtienen de estos análisis suelen ser frecuentemente aproximados.

Las partículas con tamaños inferiores a 2 mm se dividen, generalmente, en tres grupos atendiendo a su tamaño: arenas, limos y arcillas. Estos grupos se subdividen a su vez en las diferentes clases texturales. Existen distintas formas de clasificar la composición granulométrica de los sedimentos; en la Tabla 2.1. se muestran algunos de los sistemas de clasificación más habituales (Métodos oficiales de análisis, 1986).

Tabla 2.1. Distintos sistemas de clasificación de clases texturales según el tamaño de partículas.

Tamaño de partícula (mm)	U.S.D.A.	C.S.S.C.	I.S.S.S.	A.S.T.M.
> 80	Guijarros	Guijarros	Grava	Guijarros
10 – 80	Grava gruesa	Grava		Grava gruesa
				Grava fina
2 – 10	Grava fina			Arena gruesa
1 – 2	Arena muy gruesa	Arena muy gruesa	Arena gruesa	
0,6 – 1	Arena gruesa	Arena gruesa		Arena media
0,3 – 0,4	Arena media	Arena media		
0,1 – 0,3	Arena fina	Arena fina	Arena fina	Arena fina
0,06 – 0,1	Arena muy fina	Arena muy fina		
0,02 – 0,06	Limo	Limo grueso		Limo
0,006 – 0,02		Limo medio		
0,002 – 0,006		Limo fino		
0 0001 – 0,002	Arcilla	Arcilla gruesa	Arcilla	
0,0002 – 0,0001		Arcilla fina		

NOTA: U.S.D.A. (Departamento de Agricultura de los Estados Unidos). C.S.S.C. (Comité para la Inspección del Suelo de Canadá). I.S.S.S. (Sociedad Internacional de la Ciencia del Suelo). A.S.T.M. (Sociedad Americana para la Evaluación y Materiales).

En la mayoría de los estudios sobre la contaminación de sedimentos se analiza la composición granulométrica para realizar una buena interpretación de los resultados. Así, en distintos trabajos sobre contaminación por metales de origen antropogénico, Förstner y Wittmann (1983) fueron los primeros que descubrieron su mayor concentración en fracciones más finas (arcilla $< 2 \mu\text{m}$, limo/arcilla $< 63 \mu\text{m}$), si bien, existen evidencias de la acumulación de metales pesados y de materia orgánica de ese mismo origen en fracciones más gruesas (arena $> 250 \mu\text{m}$), formadas por la aglomeración de partículas de menor tamaño ricas en contaminantes (Krumgalz *et al.*, 1992).

También, Ruiz y colaboradores (1991) establecieron que la mayor acumulación y distribución de metales en los sedimentos aparecen, fundamentalmente, en la fracción fina, disminuyendo en las fracciones de limo y arenas finas, ricas en cuarzo y que no retienen a los metales. Adicionalmente, Soares y colaboradores (1999) observaron que los metales pesados resultantes de la contaminación de tipo antropogénica están asociados a la presencia de materia orgánica en la fracción fina del sedimento, además de en los óxidos de Fe/Mn, o precipitados como hidróxidos, sulfatos y carbonatos (Förstner, 1985).

Otros autores recomiendan la separación de las distintas fracciones granulométricas del sedimento para la determinación de cada parámetro. Así, Kralik (1999) establece que la fracción fina ($< 0,2 \text{ mm}$) se utiliza particularmente para estimar el grado de polución relativa y distinguir entre su origen natural (geogénica) o antropogénico. Otros autores, distinguen dos grupos de tamaños:

(1). *Tamaño grueso (entre 0,2 y 0,125 mm)* (Ottesen *et al.*, 1989; Darnley *et al.*, 1995). Estos autores utilizan la fracción gruesa para prospecciones minerales, así como partículas industriales que son movidas por abrasión.

(2). *Tamaño fino (entre 0,063 y 0,002 mm.)* (Förstner y Salomons, 1980; Ackermann *et al.*, 1983). La fracción fina generalmente es más rica en contaminantes y contiene una gran proporción de minerales arcillosos (oxi-hidróxidos de Mn, Al, Fe, sílica amorfa y materia orgánica y húmica) que adsorben activamente y, consecuentemente, concentran partículas (Salomons y Förstner, 1984; Reitner y Kralik, 1997). Estas adsorciones químicas se caracterizan por la formación de enlaces químicos entre iones o moléculas

procedentes de partículas superficiales. Aquí se incluyen los procesos de quimisorción, intercambio iónico y mecanismos de coprecipitación (Salomons y Förstner, 1984).

2.1.3. Geoquímica de los sedimentos y biodisponibilidad de contaminantes

En relación con las diferentes fuentes de contaminación, los cuerpos de agua reciben cargas contaminantes de diversas clases, tanto por compuestos orgánicos como inorgánicos, y cada uno con diferentes características físico-químicas. A su vez, la forma y el destino de cada tipo de contaminante va a depender de las características del ambiente receptor, este hecho hace que los estudios y evaluaciones de riesgos asociados a los sedimentos sean muy complejos y difíciles de abordar.

2.1.3.1. Contaminantes orgánicos

Los contaminantes orgánicos incluyen los insecticidas y herbicidas, y los productos y desechos de procesos industriales. Algunos son de origen natural y otros son moléculas sintéticas que no se encuentran en la naturaleza. Estos compuestos poseen un amplio rango de propiedades físico-químicas y de persistencia en el ambiente. Cada día aparecen un mayor número de compuestos de síntesis en el ambiente, y se generan nuevos productos continuamente. Dentro de los contaminantes que se encuentran habitualmente y los más estudiados se pueden nombrar los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), bifenilos policlorados (PCBs) y polibromados, pesticidas organoclorados, dioxinas, dibenzofuranos, insecticidas organofosfatos (clorpirifos, metilparatión, diazinon entre otros) y piretroides y herbicidas aromáticos (paraquat, atrazina).

2.1.3.2. Nutrientes

El fósforo y el nitrógeno son elementos limitantes en la producción primaria de las zonas marinas costeras y de estuarios. Un incremento en la concentración de éstos podría provocar un aumento descontrolado en la producción de fitoplancton, pudiendo causar problemas de eutrofización.

El nitrógeno y el fósforo se encuentran entre los principales factores limitantes en los requerimientos nutritivos de los seres autótrofos fotosintéticos y, por lo tanto, son esenciales para la vida acuática. El nitrógeno forma parte de las proteínas, tanto

vegetales como animales, y se encuentra, principalmente, en el mar como nitrato, nitrito y amonio. El fósforo está en el mar, fundamentalmente, como ortofosfato, que es la forma asimilada y excretada por los organismos, siendo la concentración de fósforo muy inferior a la del nitrógeno en el medio marino.

El intercambio de nutrientes entre la columna de agua y el sedimento es un factor crítico en los ciclos de nutrientes. Los flujos de nutrientes entre el sedimento y la columna de agua dependen de la temperatura, velocidad de la deposición de la materia orgánica, composición de ésta en la superficie, procesos de desnitrificación y de los procesos inorgánicos de disolución-intercambio que ocurren por encima y por debajo de la oxiclina (Kennish, 1997). Estos flujos tienden a ser mayores en los lugares donde existe mayor temperatura, debido a que la producción primaria es mayor y más rápida (Furnas, 1992).

Los sedimentos representan una fuente importante de amonio y fosfatos con la columna de agua, especialmente en verano. Asimismo, los sedimentos pueden ser sumideros de nitratos mediante los procesos de desnitrificación, jugando un papel importante en la eliminación de los posibles aportes de residuos y efluentes con nitrógeno provenientes de las actividades antropogénicas (Rizzo, 1990).

2.1.3.3. Metales pesados

Los metales son elementos que se encuentran presentes en la naturaleza, éstos se consideran contaminantes cuando las concentraciones superan los valores naturales debido a actividades antrópicas. Los metales pueden ingresar a los distintos compartimentos ambientales (atmósfera, agua y suelo) en los residuos y efluentes de industrias de manufacturas, minería, productos de combustión y agroquímicos. Las industrias de manufactura química (cloro-álcali, ácidos inorgánicos, pigmentos, sulfato de cobre) son fuentes potenciales de contaminación por metales en ambientes acuáticos (Manahan, 2000). Por ejemplo, entre otras actividades, la combustión de productos petrolíferos, incineración de residuos, manufacturas del acero y el hierro, producen emisiones a la atmósfera donde los metales están presentes tanto en la fase gaseosa como en las partículas y así ingresar a los ambientes acuáticos o terrestres por deposición húmeda o seca.

A continuación se describen de forma resumida algunas características de los metales que se suelen encontrar en concentraciones más elevadas en los sedimentos.

El **manganeso (Mn)** puede aparecer en forma de nódulos sobre el fondo marino. Éste procede de la erosión en la superficie terrestre (arrastrado por los ríos) y de erupciones volcánicas submarinas. En los sedimentos es insoluble, pero en aguas profundas, con la casi ausencia de oxígeno, pueden producirse procesos de reducción que lo solubilizan para volver a oxidarlo y reprecipitar en aguas someras. El manganeso, con un gran interés minero, no es considerado un contaminante en ningún país.

Desde el punto de vista de su toxicidad, el manganeso es esencial para la vida por formar parte de algunas enzimas, como la arginasa y la piruvato-carboxilasa. Cuando está presente como Mn (VII) posee un elevado poder oxidante, por lo que pequeñas concentraciones de esta especie son letales. No obstante, no es frecuente encontrar manganeso en la naturaleza en dicho estado de oxidación, debido a que se reduce con facilidad a Mn (II), con tendencia a formar especies poco solubles y, por consiguiente, escasamente asimilables y, por tanto, de baja toxicidad.

El **níquel (Ni)** presenta una elevada toxicidad tanto para la ictiofauna como para las plantas acuáticas. En los sistemas acuáticos suele estar presente en su mayor parte en forma soluble y sólo una baja proporción forma complejos no una baja estabilidad. Asimismo, una cierta cantidad de níquel puede permanecer adsorbido sobre las partículas sólidas (Imhoff y Koppe, 1980), donde cabe destacar que el ión Ni^{2+} es fácilmente desplazado por intercambio de los minerales arcillosos pasando a la fase acuosa. Por este motivo, este elemento presenta una elevada movilidad en el medio acuoso, donde muchas sales de este metal son solubles en el agua (Marín, 1996).

El níquel que alcanza el medio ambiente lo hace, principalmente, por dos vías: meteorización de minerales y rocas, y las actividades antropogénicas.

Las actividades humanas que más contribuyen a su aporte al medio ambiente son la minería, la fundición y refinado de los concentrados, la fabricación de aleaciones y la industria del chapado, apareciendo también en aguas residuales de industrias relacionadas con tintes.

Asimismo, el níquel puede formar complejos estables con muchos ligandos orgánicos. En un estudio realizado en los ríos Yukon y Amazonas (Canadá) sólo entre un 2,2% y un 2,7% del Ni total se encontró en solución como ión libre, en complejos inorgánicos y

orgánicos. El resto apareció adsorbido sobre materiales en suspensión, en revestimientos metálicos, incorporado a la materia biológica sólida o en estructuras cristalinas (Gibbs, 1977). La materia orgánica en los sedimentos, dependiendo de su naturaleza, puede contribuir a inmovilizar o movilizar el níquel. Además la textura de los materiales juega un papel importante en la distribución del contenido de níquel en varias fracciones de sedimentos. Su concentración tiende a incrementarse con la disminución del tamaño de partícula y puede ser generalizada como arcilla>limo>arena (Thuy *et al.*, 2000).

El **cadmio (Cd)** es el contaminante de mayor toxicidad después del mercurio. Se encuentra ligado a los sedimentos por procesos de adsorción, que aumentan con el pH. Las principales fuentes antropogénicas provienen de las industrias relacionadas con la manufactura de aleaciones, pinturas (por su resistencia a la corrosión), baterías y estabilización de plásticos, fertilizantes fosfatados y pesticidas que contengan cadmio. La forma más común del cadmio es el sulfuro (CdS). Durante la erosión penetra en el medio ambiente sobre todo en forma soluble (Cd^{2+}). El pH y el potencial redox son los principales factores que controlan su movilidad. El cadmio también forma hidróxidos ($\text{Cd}(\text{OH})^+$; $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$), cloruros (CdCl^+ ; CdCl_3^- ; CdCl_4^{2-}) e iones complejos con grupos amonio y cianuro ($\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{4+}$ y $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$) y gran variedad de complejos estables con la materia húmica y con ligandos sintéticos, como EDTA y NTA. Sus iones forman compuestos insolubles de color blanco, normalmente hidratados, con carbonatos, arseniatos, fosfatos, oxalatos y ferrocianuros (Thornton, 1986; Adriano, 2001).

El **arsénico (As)** es un metal integrante de minerales metálicos y sulfuros de otros metales, como el Cu, Co, Pb y Zn entre otros. Este elemento químico proviene en una mayor proporción de la industria química, la minería, la agricultura (insecticidas arsenicales), los productos farmacéuticos, de las fundiciones de metales no ferrosos y de la combustión de carbón mineral (Marín, 1996).

Muchos compuestos de arsénico son solubles en agua, especialmente en forma de As^{3+} y As^{5+} y complejos orgánicos (Adriano, 2001; Marín, 1996). En las aguas superficiales predomina la reacción de oxidación del arsenito a arseniato, mientras que en las zonas reductoras ocurre el proceso inverso. La eliminación natural de As de las aguas, generalmente, se produce por adsorción sobre óxidos de Fe y Al y partículas arcillosas,

y también puede precipitar como arseniato de hierro (FeAsO_4). En ambientes anóxicos y en presencia de iones S^{2-} , el arsenito se puede transformar a sulfuro de arsénico (III), el cual precipita en los sedimentos (Jjemba, 2000).

Los factores que pueden afectar a la movilidad y biodisponibilidad del arsénico son el pH del sedimento y la concentración de iones Ca^{2+} . Por otro lado, también la presencia de los óxidos de hierro y aluminio y el fosfato, donde el arsénico es fuertemente adsorbido por los óxidos hidratados de hierro (Wauchope y McDowell, 1984), presentando menos afinidad para los óxidos que para los fosfatos. Otro factor que puede influir en la solubilización de arsénico es el potencial redox, la forma reducida de As (III) es mucho más soluble, de cuatro a diez veces, respecto a la forma oxidada (V) (Adriano, 2001).

El **cobre (Cu)** en el medio ambiente tiene un origen natural, muy apreciado por la minería. Este metal se emplea en actividades industriales como la fabricación de germicidas y funguicidas, en pinturas y pigmentos, en la industria de automóvil y la cerámica. Asimismo, también se utiliza en la agricultura como insecticida, alguicida en purificación de aguas, y antibacteriano (sulfato cúprico, acetato, arsenito y acetoarsenito).

Este elemento se presenta principalmente en forma de sulfatos, carbonatos, de sulfuros de Fe y Cu (calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), cuprita (óxido de cobre), malaquita y azurita (carbonatos de cobre)). En soluciones acuosas el cobre puede presentarse en la forma Cu^{2+} o Cu^+ , pero las condiciones redox, en las aguas más oxigenadas, y la tendencia del Cu^+ a la forma Cu^{2+} , favorece la existencia de las formas más oxidadas (Navarro *et al.*, 1998). El cobre tiene tendencia a concentrarse en los óxidos de manganeso sedimentarios y en fracciones de minerales de arcilla, especialmente en aquellas ricas en carbono orgánico.

La movilidad y biodisponibilidad del Cu en los sedimentos dependen fundamentalmente del valor de pH. La biodisponibilidad del Cu se reduce drásticamente en los sedimentos a pH por encima de 7 y es fácilmente disponible por debajo de pH 6 (Adriano, 2001). Asimismo, también tiene mucha facilidad en adsorberse sobre las partículas sólidas en suspensión e incorporarse rápidamente al sedimento. Un 90% del cobre en un sistema acuático se encuentra formando complejos con la fracción húmica en disolución (Doménech, 1995).

El **plomo (Pb)**, en general, puede encontrarse en forma de sulfuro de plomo (PbS (galena)), carbonato de plomo (PbCO₃ (cerusita)) y sulfato de plomo (PbSO₄ (anglesita)). Los minerales de silicatos, feldespatos y magnetitas son los principales sumideros de plomo en los sedimentos (Adriano, 2001).

Los vertidos con concentraciones más elevadas de este metal proceden de la industria pesada y de la fabricación de baterías y de la industria del automóvil. Otras fuentes importantes de emisión de plomo a la atmósfera son las fundiciones de plomo, las actividades de recuperación del metal y la combustión de combustibles fósiles. Después de su emisión, es transportado por la atmósfera y se deposita en los cursos de las aguas continentales (USEPA, 1983).

El plomo es un metal muy poco móvil y que tiende a adsorberse en la zona no saturada de los ríos por el material arcilloso y la materia orgánica, y con el aumento del pH puede precipitar como Pb(OH)₂ (Doménech, 1995; Navarro *et al.*, 1998). En el medio acuático a un pH comprendido entre 7 y 9, el plomo se encuentra como ión libre divalente, Pb²⁺, así como carbonato disuelto PbCO₃. En presencia de sulfatos, también se forma la sal soluble PbSO₄. Con el ión OH⁻ forma complejos estables, principalmente PbOH⁺.

El principal factor limitante de la presencia de plomo en las aguas, es la formación de hidróxido y carbonato insoluble. En el intervalo de pH entre 5 y 7, la mayor vía de eliminación es su adsorción sobre las partículas arcillosas (Navarro *et al.*, 1998).

El **chromo (Cr)**, en condiciones naturales presenta casi siempre en forma de trivalente (Cr (III)) y prácticamente todo el hexavalente (Cr (VI)) que existe es generado por las actividades humanas, procede de vertidos de la industria alimentaria, industrias papeleras (pulpa, cartón, etc.), química orgánica e inorgánica, factorías de textiles y de los procesos de galvanizado. En los sedimentos suele aparecer en su forma reducida, poco soluble.

El Cr en medio ácido se encuentra como ion dicromato (Cr₂O₇²⁻), con una gran capacidad oxidante. Como resultado del proceso de reducción, la especie de Cr(VI) (Cr₂O₇²⁻, HCrO₄⁻ o CrO₄²⁻, según el pH del medio), se transforma a Cr³⁺. Este catión, al pH del medio natural precipita como hidróxido, Cr(OH)₃. Este hidróxido suele formarse en estado coloidal, por lo que permanece en suspensión o bien se adhiere a otras partículas sólidas mayores, precipitando e incorporándose en el sedimento. No obstante,

si el pH es menor a 5, el ión Cr^{3+} no precipita, manteniéndose en disolución. En medios bien aireados, el catión Cr^{3+} se oxida lentamente hasta Cr(VI) por reacción con el oxígeno disuelto, aunque también hay especies, como el MnO_2 , capaces de oxidarlo. De las dos formas que se encuentran en la naturaleza, la trivalente es ligeramente tóxica, mientras que la hexavalente es considerada como muy tóxica (Adriano, 2001). El Cr(VI) es de naturaleza aniónica y no es adsorbida fuertemente por el sedimento o la materia particulada, por ello es más móvil que el Cr(III) y no es propensa a sedimentar. El cromo hexavalente tiene tendencia a reaccionar fuertemente con sustancias oxidables, normalmente moléculas orgánicas, y formar Cr(III) . Si el agua contiene poco material orgánico, el Cr(VI) puede permanecer disuelto durante largos periodos de tiempo. En aguas aeróbicas el Cr(VI) es estable, pero en condiciones anaeróbicas se reduce a Cr(III) , que a pH neutro o suavemente alcalino se deposita en los sedimentos en forma de óxido (Facetti *et al.*, 1998; Jjemba, 2004).

El **cinc (Zn)** es escasamente tóxico y procede, sobre todo, de procesos de galvanización, y, en menor medida, de la industria textil y de colorantes. En aguas superficiales se encuentra en forma inorgánica, iónica o coloidal, siendo las especies más frecuentes Zn^{2+} , Zn(OH)^+ y ZnCl_3 .

En los sedimentos está asociado por adsorción con los óxidos de hierro y manganeso. Este elemento presenta pocos efectos nocivos en seres humanos, sin embargo es tóxico para los peces, ya que, según se ha comprobado, forma compuestos insolubles con la mucosa que cubre sus branquias, dañando al epitelio branquial o actuando como veneno de acción interna.

El **mercurio (Hg)** se caracteriza porque su concentración aumenta notablemente a lo largo de la cadena trófica. Los compuestos orgánicos de mercurio, y, en especial los de bajo peso molecular como los alquilmercuriales, están considerados como los más peligrosos para los seres humanos, dado que se acumulan en todos los tejidos y producen graves daños. La Organización Mundial de la Salud ha fijado el límite en productos para consumo humano de 1 ppm de Hg, límite que ha sido más tarde adoptado legalmente en España. Este elemento es el metal más tóxico debido, entre otros aspectos, a que puede existir en forma líquida y volátil a temperatura ambiente. Las fuentes de contaminación por Hg al medio marino pueden ser tanto de origen natural como antropogénica, siendo ésta última la más significativa. El hombre ha

empleado el óxido de mercurio (HgO) y el cinabrio (HgS) como pigmentos o cosméticos desde tiempos prehistóricos (Saha, 1972). Actualmente, el Hg es empleado industrialmente en la producción de células de cloro-alkali (producción de cloro y sosa cáustica), productos eléctricos, pinturas, instrumental, preparaciones dentales, etc. (Engle, 1967).

En el medio marino, el Hg existe de varias formas, gracias a su gran afinidad por los halógenos puede formar complejos clorados, y también se puede metilar con compuestos orgánicos. Las formas de Hg, tanto orgánicas como inorgánicas, pueden ser interconvertibles, sobre todo biológicamente por acción de las bacterias marinas y por medio de otros organismos. Los procesos de complejación de metales, incluidos los de Hg, pueden afectar en los procesos de bioacumulación y biotoxicidad. El aporte antropogénico de Hg al globo terrestre fue de unos 3×10^6 kg en el año 1900, y se incrementó unas tres veces durante la década de los 70. Aproximadamente un 45% es emitido a la atmósfera, un 7% al agua y un 48% a los continentes (Andren y Nriagu, 1979).

Las formas en que el mercurio puede estar presente, tanto en el sedimento marino como en la columna de agua, juegan un papel importante en la forma de bioacumulación y toxicidad. Las concentraciones de Hg en sedimentos marinos no deben superar 1 mg/kg (ppm). Las concentraciones superiores a este nivel de referencia (basales) se encuentran, por lo general, en sedimentos costeros bajo la influencia de actividades humanas. Otros autores, sin embargo, establecieron como nivel de referencia para sedimentos no contaminados en cualquier parte del mundo 0.05 mg/kg de Hg (Cambell y Loring, 1983; Who, 1986).

En agua de mar el Hg actúa como un ión con carga positiva y puede ser adsorbido en partículas cargadas negativamente como arcillas, partículas orgánicas, óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, y carbonatos de Ca. La cinética de adsorción de este metal depende de las características físicas y químicas de los sedimentos. Ramamoorthy y Rust (1976) establecieron que la capacidad de adsorción del Hg estaba estrechamente relacionada con los siguientes factores (en orden decreciente): contenido orgánico, capacidad de intercambio catiónico y tamaño de grano, especialmente para sedimentos de río. Bartlett y Craig (1981) encontraron una relación directa entre el contenido total de Hg y el metilmercurio, con los contenidos de finos y carbono orgánico en sedimentos procedentes del estuario *Mersey*. Bloom y Crecelius (1987) documentaron que la acumulación de Hg en sedimentos de *Puget Sound* estaba afectada por el tamaño de

partículas. Otros autores no observaron estas relaciones propuestas por esos autores. Armannsson y colaboradores (1985), por ejemplo, no detectaron correlaciones entre Hg y carbono orgánico en sedimentos marinos del área de Southampton (Reino Unido). De igual modo, Millward y Herbert (1981) tampoco la encontraron entre las concentraciones del Hg con Fe, Mn, contenidos de finos y carbono orgánico en sedimentos procedentes del estuario *Plym* en Devon, Inglaterra.

Desde el punto de vista cinético, la adsorción del Hg a sedimentos marinos está considerada como una reacción rápida, mientras que la desorción es un proceso relativamente lento. Los factores que afectan a la desorción son varios, entre ellos destaca el pH, las condiciones redox del medio, y la salinidad del agua de mar (Moore y Ramamoorthy, 1984). Un pH bajo provoca desorción de Hg desde el sedimento al agua marina. La formación de complejos con el Hg provocan su desorción en el sedimento y el aumento de concentración en el agua de mar. Así, en sedimentos anóxicos, se encuentran grandes cantidades de Hg formando complejos con iones de azufre (HS^- , S_2^- , S_2^{2-}). La salinidad del agua también influye en gran medida en su concentración. Un incremento provoca la formación de complejos mercurio-clorados, aunque la mezcla de agua dulce con agua salada, hecho que ocurre sobre todo en estuarios, puede favorecer la redisolución de algunos de los metales asociados a los sedimentos.

2.1.4. Procesos de interacción sedimento-agua

Según Turekian (1977), en los estuarios hay una continua entrada y salida de contaminantes de la disolución, pero muy poca cantidad abandona el sistema. Los estuarios, por tanto actúan como “trampas” de los sedimentos y pueden considerarse “sumideros” en los que los contaminantes se acumulan e inmovilizan.

También Shea (1988) estableció que los compuestos contaminantes suelen poseer tiempos de residencia relativamente elevados en los sedimentos, donde tienden a acumularse progresivamente. Éste es el motivo por el cual los sedimentos son almacenes de partículas, restos biológicos y sumideros de una gran variedad de sustancias químicas. La principal preocupación relativa a la contaminación de los sedimentos radica en que muchas especies de interés comercial, y muchos organismos clave en diversas redes tróficas, pasan buena parte de su ciclo vital en contacto con los mismos. Estos organismos bentónicos suelen estar sometidos en los sedimentos a

niveles de sustancias tóxicas más altas que en las aguas sobrenadantes (Shea, 1988; Chapman, 1992).

Una vez que los contaminantes llegan al sedimento, algunos quedan atrapados de forma casi definitiva, otros pueden ser liberados a la columna de agua mediante diferentes fenómenos o procesos (físico-químicos y/o biológicos), que pueden producir su solubilización. Un ejemplo de este tipo de contaminantes es el de los metales pesados que se encuentran “inmovilizados” en los sedimentos, constituyendo un riesgo potencial para la calidad de las aguas, y por tanto, para los seres vivos, puesto que al ser movilizados, aumentan su biodisponibilidad en el medio (Mohiuddin *et al.*, 2010; Varol, 2011).

Los fenómenos de solubilización pueden estar provocados por el hombre, como cuando se llevan a cabo procesos de dragado, drenaje, etc. (Casas *et al.*, 1990). No obstante, también se pueden producir por fenómenos de transporte, debidos a las fuertes corrientes de fondo, cambios en el pH del medio, cambios en el potencial redox, etc. (Geffard, 2001). Es importante, por tanto, el conocer los procesos por los que los contaminantes del sedimento marino pueden transferirse a la columna de agua o, en cambio, quedar atrapados durante mucho tiempo incrementando su concentración. A continuación se desarrollan algunos de los procesos que se pueden originar en la matriz del sedimento.

2.1.5. Procesos de adsorción de contaminantes en sedimentos

Este tipo de interacciones ocurren entre un soluto y una superficie sólida (o partícula); según Domenech (1995), se distinguen dos tipos de adsorción: la fisisorción y la quimisorción. La primera implica interacciones de corto alcance, es decir, que tan solo se manifiestan a distancias cortas.

Las interacciones de corto alcance, son las electrostáticas o las de van der Waals (interacciones de tipo dipolo-dipolo o bien entre dipolos inducidos). En los dipolos inducidos, la interacción ocurre entre especies moleculares voluminosas, cuyas cargas más externas y, por tanto menos sometidas a los núcleos, sufren fluctuaciones en su distribución, que genera dipolos instantáneos. Éstos inducen la formación de otros en moléculas vecinas que estén lo suficientemente próximas. Puesto que este tipo de interacciones son muy débiles, los iones que se adsorben suelen retener sus moléculas de solvatación. La fuerza de atracción del adsorbente no depende de la naturaleza química del adsorbato. En el caso de interacciones electrostáticas, éstas son tanto más fuertes cuanto más pequeño sea el ión y mayor su carga. Por contra, en las interacciones de van der Waals, la unión es tanto más intensa cuanto más voluminosa es la molécula de adsorbato (Alloway, 1995).

Por otra parte, la quimisorción se debe a fuerzas mucho más intensas, como por ejemplo los enlaces de hidrógeno y los enlaces químicos. En este caso, dada la intensidad de las interacciones involucradas, las especies que se adsorben pierden las moléculas de solvatación.

Una diferencia entre los dos tipos de adsorciones es que la adsorción química solo se limita a la primera capa, mientras que la fisisorción puede ser en multicapas.

La capacidad de absorción de un contaminante al sedimento limita la biodisponibilidad de los mismos. Por tanto, los contaminantes unidos a los sedimentos arenosos son mucho más bio-disponibles a los organismos que se alimentan de los depósitos que los unidos a sedimentos más ricos en lodo.

2.1.6. Factores físico-químicos que afectan a la movilidad de metales

El efecto combinado de los diferentes factores físico-químicos tienen una gran influencia sobre el grado de toxicidad y sobre la incorporación de los metales pesados por la biota acuática (Prosi, 1981; Alloway, 1995).

A continuación se describe la influencia de algunos parámetros.

El **pH** afecta a la especiación química y a la movilidad de muchos metales pesados (Bilos *et al.*, 1998; Iqbal *et al.*, 2005). Este factor juega asimismo un papel importante en las interacciones de los metales pesados con parámetros como la dureza del agua (principalmente carbonatos) y la presencia de compuestos orgánicos (Prosi, 1981). Los cambios de pH pueden influir fuertemente en la adsorción o liberación de cationes (desorción) por las sustancias orgánicas. Los aminoácidos, que aparecen en elevadas concentraciones tanto en solución como precipitados en sedimentos de aguas eutróficas o contaminadas, pueden adsorber o liberar cationes metálicos, debido a su carácter anfótero (Calmano *et al.*, 1993).

El **potencial redox** influye sobre los fenómenos de especiación metálica. Los equilibrios redox están controlados por la actividad de electrones libres en el agua, que a su vez vienen definidos por el potencial redox (Eh) (mV). A altos valores de Eh se asocian fenómenos oxidantes; mientras que a bajos valores del mismo lo hacen los reductores. Los sedimentos están sometidos a unas condiciones redox determinadas, que pueden afectar al estado de algunos elementos tales como C, Ni, O, S, Fe, Ag, As, Cr, Hg y Pb. Así cuando los sulfatos se reducen a sulfuros la tendencia es producir la precipitación de los metales (FeS₂, HgS, CdS, CuS, MnS y ZnS). El potencial redox puede influir en los procesos de adsorción, incluso al propio contaminante (Förstner *et al.*, 1990; Deneux-Mustin *et al.*, 2003).

Los **iones inorgánicos** presentes en las aguas, tanto aniones como cationes, tienen una gran influencia sobre la toxicidad de los metales pesados, debido a la formación de compuestos insolubles como los carbonatos o a la adsorción sobre el carbonato cálcico (Prosi, 1981). Esto sucede especialmente cuando se produce la mezcla de aguas de diferentes orígenes, como son los vertidos industriales y domésticos en los cursos fluviales naturales o las aguas superficiales de distintas características físico-químicas.

Los **minerales de arcilla y los hidróxidos de metales** existentes en los sedimentos de los cursos de agua y también pueden influir sobre la toxicidad de los metales pesados. Los silicatos aluminicos hidratados de las arcillas poseen superficies con cargas predominantemente negativas que pueden ser compensadas por cationes adsorbidos. A su vez, estos cationes pueden ser desplazados por otros existentes en el ecosistema. De esta manera los metales pesados pueden ser extraídos de la solución, aunque sea temporalmente, variando su bioasimilación y su toxicidad. Los óxidos hidratados de hierro, los dióxidos de manganeso y los óxidos de aluminio ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) poseen la misma capacidad de intercambio catiónico (Doménech, 1995).

La **temperatura** influye sobre la solubilidad de los metales y al igual que el contenido de oxígeno disuelto afecta de forma decisiva tanto a la distribución como al estado fisiológico de la biota del sistema acuático del que va a depender la respuesta frente al tóxico.

La **materia orgánica**, tanto soluble como particulada, altera la distribución de los metales pesados; se produce por regla general una disminución de los niveles disueltos y un aumento de la concentración de metales en la forma coloidal y en suspensión, así como, en los sedimentos. Los exudados orgánicos de ciertos organismos, los quelantes naturales como el succinato, citrato y aspartato, los aminoácidos con grupos sulfhidrilo (SH) presente en el medio, los quelantes orgánicos de síntesis (EDTA, NTA) y los ácidos húmicos y fúlvicos son algunas de las sustancias orgánicas capaces de retener metales, aunque sea de forma temporal (Tessier, 1979; Iqbal *et al.*, 2005).

El **tamaño de grano**, es un factor importante en la capacidad de retención de los metales. Existe una fuerte correlación positiva entre la disminución del tamaño de grano y la concentración de metales (Szava-Kovats, 2008). Esta correlación se debe tanto a factores físicos como mineralógicos (composicionales). Las partículas de arcillas (< 2-63 μm) poseen una elevada área específica, determinando reacciones de superficie que favorecen las interacciones de metales con el sedimento. Como consecuencia los sedimentos de grano fino son importantes sumideros de algunos constituyentes inorgánicos.

2.2. DESCONTAMINACIÓN DE SEDIMENTOS MEDIANTE LA EXTRACCIÓN DE METALES PESADOS

Los sedimentos contaminados son un serio problema ambiental en numerosos puertos, bahías, estuarios y ríos de todo el mundo. Por ejemplo en zonas urbanas, la calidad de los sedimentos puede impactar sobre los recursos pesqueros locales, las actividades recreacionales y en el deterioro del medio ambiente, lo cual genera riesgos ecológicos y para la salud humana.

Las zonas de puertos, las cuales generalmente están ubicadas en la desembocadura de grandes ríos en zonas urbanas o cercanas a ellas, suelen ser ambientes con un elevado grado de deterioro ambiental tanto de sus aguas como sedimentos. Esto se debe generalmente a problemas históricos de contaminación en cuerpos de agua afluentes y que tiene una influencia negativa, en última instancia, en la desembocadura de los cauces, sumándose, además, la contaminación propia de las actividades portuarias. Los riesgos ecológicos asociados a dicha contaminación suelen ser importantes si se considera que los sedimentos de fondo son removidos continuamente mediante dragados para mantener libres los canales de navegación.

Las tecnologías utilizadas para la descontaminación de sedimentos son similares, en general, a los del suelo, incluyendo el tratamiento térmico, la separación física, la solidificación/estabilización y las extracciones químicas selectivas simples que utilizan un único extractante y/o secuenciales que utilizan varios extractantes de manera secuencial para una misma muestra (Detzner et al., 1998; McCready et al., 2003).

Las extracciones simples se han utilizado ampliamente para la extracción de metales pesados en sedimentos y suelos (Fangueiro et al., 2002; Leleyter et al., 2005) y para evaluar la fracción intercambiable de los elementos traza en el suelo (Sahuquillo et al., 2003).

Las extracciones secuenciales se han utilizado para evaluar la asociación de los metales a diferentes fracciones del suelo y sedimento (Giordano et al., 1992; Sahuquillo et al., 2003; Leleyter et al., 2005; Di Palma et al., 2007; Ming et al., 2010).

Entre los procedimientos de extracción secuencial reportados en la literatura, el método de Tessier y colaboradores (1979) es el más ampliamente utilizado para separar los metales en suelos y sedimentos en cinco fracciones diferentes:

1) Fracción Intercambiable. Los metales presentes en esta fracción, están sujetos a procesos de adsorción-desorción de acuerdo a los cambios en las propiedades del agua como pueden ser el pH y la fuerza iónica; por lo que pueden ser fácilmente liberados de los sistemas acuáticos por pequeños cambios ambientales.

2) Fracción de Carbonatos. Contiene los metales que están moderadamente disponibles para liberarse, principalmente debido a variaciones del pH. Los metales unidos a esta fracción se liberarán al descender el pH de los sedimentos, al disolverse los metales precipitados en forma de carbonato.

3) Fracción de Óxidos de Hierro y Manganeso. Está bien establecido que estos óxidos juegan un papel dominante en la retención de metales. Estos óxidos son compuestos con un elevado poder de adsorción y termodinámicamente inestables en condiciones reductoras (anóxicas).

4) Fracción Orgánica/Sulfuros. En esta fracción, los metales pueden estar asociados a la materia orgánica en varias formas; como quelatos de las macromoléculas, asociados a los organismos vivos, a las partículas de los minerales, etc. Por otra parte, los sulfuros juegan un papel muy importante en la especiación y co-precipitación de los metales en condiciones anóxicas.

5) Fracción Residual. Esta fracción está compuesta principalmente de los minerales primarios y secundarios que poseen metales dentro de su estructura cristalina. Los metales en esta fracción se encuentran inmóviles, y por consiguiente, muy estables.

Los metales que se encuentran en las fracciones intercambiables, carbonatos, óxidos y/o hidróxidos de Fe y Mn y materia orgánica son considerados de origen antropogénico (Giordano *et al.*, 1992). Cuando los metales presentes en los sedimentos se encuentran en la fracción residual se considera que provienen o se encuentran en zonas con alta mineralización y que las concentraciones son de origen mineral (Abu-Hilal, 1993).

Sin embargo, plantean problemas analíticos derivados de las bajas concentraciones de metales en algunas fracciones, sobre todo cuando se emplean extractantes débiles.

Además, los procedimientos deben ser validados para diferentes suelos y sedimentos (Rauret, 1998).

Actualmente, se utilizan numerosos extractantes. Los más utilizados para estudiar la movilidad de los metales en suelos son agentes quelantes tales como ácido etileno diamino tetraacético (EDTA), ácido nitrilo acético (NTA), ácido dietileno triamino pentacético (DTPA), [S,S] ácido etileno diamino dissuccinato (EDDS) y el citrato de sodio.

El EDTA ha sido ampliamente utilizado en las extracciones de metales pesados en sedimentos y suelos. En comparación con otros agentes quelantes, el EDTA presenta las siguientes ventajas: un bajo grado de biodegradabilidad en las aguas subterráneas (Reed *et al.*, 1996) y en el suelo (Abumaizar., *et al* 1999; Peters, 1999) y, además, un alto nivel de capacidad complejante con respecto a metales pesados (Martinez, 2000). El agente quelante EDTA no sólo puede formar complejos solubles con los metales, sino también puede influir en la distribución de los metales entre las distintas fracciones, moviendo metales a partir de fracciones menos solubles en agua a las más solubles.

Algunos autores que habían realizado estudios sobre la extracción de metales pesados con el EDTA (Tejowulan *et al.*, 1998; Sun *et al.*, 2001) demostraron su eficacia en el tratamiento de lavado de suelos, otros consideran que es capaz de disolver carbonatos y extraer el Cu, Pb y Zn en sedimentos contaminados (Di Palma *et al.*, 2007; Oudghiri *et al.*, 2011).

La eficacia de la técnica de extracción depende de diferentes factores como la elección y orden de los agentes de extracción, el pH, el ratio sólido/líquido, la textura, la capacidad de intercambio catiónico, la mineralogía o el contenido en materia orgánica y otros factores como el tiempo de extracción o la presencia de otros elementos tóxicos (Reed *et al.*, 1996).

2.3. TECNICAS INSTRUMENTALES Y APLICACIONES A LA INVESTIGACION

2.3.1. Análisis térmico

El análisis térmico engloba al conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material es calentado o enfriado, su estructura y su composición química sufren distintos cambios: *fusión, solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, cambio de fase, expansión, etc.* Estas transformaciones se pueden medir, estudiar y analizar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura. Así, bajo la denominación de análisis térmico se agrupan una serie de técnicas en las cuales se sigue una propiedad de la muestra, en una determinada atmósfera controlada, en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra es sometida a un programa de temperaturas controlado.

Entre las técnicas de análisis térmico destacan: *la Termogravimetría (TG), el Análisis Térmico Diferencial (DTA), la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), el Análisis Termomecánico (TMA), el Análisis Dinamomecánico (DMA)*; las técnicas acopladas de análisis de gases involucrados en los procesos en estudio (Técnicas EGA), como son *la Termogravimetría acoplada a la Espectrometría de Masas (TG-MS) o a la Espectroscopía Infrarroja (TG-IR)*.

2.3.2. Análisis termogravimétrico (ATG o TG)

El análisis termogravimétrico mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura y/o el tiempo cuando la muestra se calienta en una atmósfera controlada. Las variaciones de temperatura no implican forzosamente un cambio en la masa de la muestra. No obstante, existen cambios térmicos que si van acompañados de un cambio de masa como, por ejemplo, la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción, la oxidación y la vaporización. Todos ellos pueden determinarse por análisis termogravimétrico.

En la descomposición térmica de un material se forman compuestos volátiles que se desprenden de la muestra originando una pérdida de masa en la muestra. Para cada una de estas etapas de desprendimiento o descomposición la curva TG presenta una pérdida

de masa con el aumento de temperatura, separadas por intervalos de masa constante. Estas pérdidas de masa mencionadas no tienen lugar a temperatura constante ya que ésta varía de forma continua, además la máxima velocidad de descomposición de cada etapa vendrá dada por la temperatura del pico de la curva DTG.

En la termogravimetría diferencial (DTG) se determina la velocidad de cambio de masa en función del tiempo o de la temperatura. Es la primera derivada de la curva TG y se pueden representar simultáneamente, ya que la termogravimetría diferencial facilita enormemente la resolución de las curvas complejas de TG. Como se ha mencionado, la curva DTG presenta una serie de picos correspondientes a las diversas etapas de descomposición siendo el máximo pico equivalente al punto de inflexión de la curva TG.

Esta técnica ha sido empleada en campos de investigación muy diferentes, relacionados con la evaluación de distintos componentes de muestras ambientales. Por ejemplo existen diversos estudios de aplicación en suelos, como el presentado por Wang *et al.* (2000) que utilizaron la termogravimetría (ATG) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de la materia orgánica, carbonatos y el contenido de cuarzo en suelos para la caracterización de materiales arqueológicos (arqueometría). Los resultados obtenidos demostraron que estas técnicas son extremadamente útiles para la caracterización de este tipo de materiales donde el tamaño de la muestra es limitada, lo que supone una ventaja; además estas técnicas térmicas también son altamente sensibles y específicas pues permite determinar el rango de temperatura en el que transcurre la descomposición de carbonato de calcio y el contenido de cuarzo. Otro estudio realizado en suelos permitió el uso de la termogravimetría como una técnica para la preselección de las propiedades de suelos tales como materia orgánica (MO), carbono orgánico (CO), nitrógeno, arcilla y carbonatos (Siewert, 2004).

Otra aplicación fue la realizada por Caballero *et al.*, (1997) que estudiaron mediante termogravimetría el proceso de extracción de la lignina del hueso de aceitunas; su evaluación se realiza por digestión del hueso con ácido sulfúrico durante 120 minutos. Los autores analizaron utilizando esta técnica la influencia del tiempo de contacto.

Conesa y colaboradores (1998), realizaron el estudio de las diferencias entre la pirolisis de los lodos estabilizados en diferentes condiciones, teniendo en cuenta la cinética y la

composición de los gases generados utilizando espectrometría de masas (MS). El autor llegó a la conclusión de que la evolución de los productos de pirolisis de los lodos tiene lugar en tres etapas. En la primera etapa (hasta 250°C), se producen metano, dióxido de carbono, ácido acético, agua y clorometano. En la segunda (250-350°C) se producen diferentes hidrocarburos y alcoholes, agua y clorometano y en la última etapa (350-550°C) se producen hidrógeno, metano y otros hidrocarburos y alcoholes, junto con más agua y clorometano. Estos mismos autores aplicaron la técnica TG en los lodos no estabilizados y estabilizados por digestión anaeróbica. El estudio se realizó sobre diferentes rampas de temperatura: 5, 10, 20 y 30°C/min, observándose muy poco desplazamiento de las curvas con la velocidad de calentamiento.

Dell'Abate y colaboradores (1998) realizaron estudios de análisis térmico en distintos compuestos de materia orgánica procedente de residuos agroindustriales para establecer el nivel de estabilidad. También Dell'Abate y colaboradores, (2000), emplearon los análisis térmicos para una caracterización rápida de los cambios químicos que la materia orgánica sufría durante el proceso de compostaje, con el fin de establecer el grado de maduración del compost. Estos autores concluyeron que la posibilidad de realizar este ensayo sobre la muestra completa, sin necesidad de pretratamiento, permite emplear este método de manera fácil y reproducible, lo que conduce a un ahorro, tanto de tiempo como de costes de caracterización. Otras aplicaciones de los análisis térmicos relacionados con los procesos de compostaje fueron las llevadas a cabo por Day y colaboradores (1998), para la detección del grado de degradación de polímeros bajo condiciones controladas. Baffi y colaboradores (2007), también realizaron un estudio sobre la aplicación de la termogravimetría para la evaluación de la estabilidad biológica de quince tipos de compost usando técnicas biológicas, químicas y termoanalíticas, obteniendo tres índices capaces de determinar la fracción orgánica fácilmente degradable. Som y colaboradores (2009) también la han empleado para estudiar la estabilidad y la madurez de residuos agrícolas y residuos orgánicos como compost.

Otros autores aplicaron estas técnicas combinadas con otras de caracterización de sedimentos, como por ejemplo, Kralik (1999) que aplicó la termogravimetría combinada con otras a la caracterización de sedimentos procedentes de un río en Austria, siendo su objetivo establecer un procedimiento rápido para la evaluación de la contaminación de los sedimentos. Cuypers y colaboradores (2002), estudiaron la composición de los dominios de la materia orgánica amorfa y condensada del sedimento

(SOM) mediante el análisis termogravimétrico (TGA), pyrolysis-GC/MS y la técnica de polarización cruzada (CPMAS) ^{13}C -NMR.

López-Capel y colaboradores (2006) emplearon la termogravimetría acoplada con la calorimetría diferencial de barrido, la espectrometría de masas cuádruplo y la espectrometría de masas de relación isotópica (TG-DSC-QMS-IRMS) para la caracterización de la materia orgánica de los sedimentos marinos y sus correspondientes fracciones de ácidos húmicos. En sus estudios obtuvieron las características de los cambios químicos en las diferentes fracciones de la materia orgánica según los siguientes rangos de temperatura: la fracción lábil entre 200 y 400°C, materia orgánica recalcitrante entre 400 y 550°C, refractaria entre 550 y 650°C y carbonatos entre 650 y 900°C. Además la espectrometría de masas de cuádruplo confirmó que la mayor proporción de CO_2 y H_2O fueron detectados a temperaturas asociadas con el carbono recalcitrante (510-540°C) y en el análisis isotópico detectó un enriquecimiento progresivo en $\delta^{13}\text{C}$ para las muestras de sedimentos debido a los productos de origen antropogénico o productos de combustión naturales.

Mecozzi y colaboradores (2008) combinaron las técnicas termogravimétrica (ATG) y térmico diferencial (DTA) para evaluar el efecto del tratamiento de fenton sobre sedimentos portuarios contaminados.

Entre los distintos autores que han empleado recientemente la técnica termogravimétrica, Rodríguez-Barroso y colaboradores (2006, 2008, 2009, 2010) la aplicaron a sedimentos marinos afectados por vertidos antropogénicos, procedentes de distintos emplazamientos de la bahía de Cádiz. En su trabajo propusieron un protocolo rápido, preciso y sistemático para la caracterización de los sedimentos adyacentes a vertidos antropogénicos o procedentes de dragados; estableciendo por último índices de calidad que discriminan las muestras de mayor contenido orgánico-metálico con un método sencillo y rápido que podría sustituir en una preselección del conjunto de muestras a la caracterización completa de los sedimentos en el laboratorio.

2.3.3. Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

La técnica de Espectroscopía de Infrarrojo permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Esto es debido a que, cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. La región infrarroja se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR). El espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) permite la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones señal/ruido (S/N) elevadas. El ATR-FTIR es una técnica de muestreo utilizada en el IR, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal de diamante ATR transmisor y de alto índice de refracción.

La Espectroscopía de Infrarrojo es una técnica rápida y fiable para medidas, que se utiliza ampliamente tanto en la industria como en la investigación, en la caracterización e identificación de materiales, análisis de productos farmacéuticos y de síntesis, análisis de contaminantes, biomedicina, agricultura y alimentación entre otros.

Esta técnica ha sido empleada en diversos campos de investigación. Por ejemplo Fang y colaboradores (2008), ha aplicado la técnica ATR-FTIR en las predicciones de la difusión de nitrato en sedimentos contaminados a partir de un modelo matemático. Los resultados obtenidos demostraron la posibilidad de aplicar esta técnica para la evaluación de riesgos de los contaminantes en los sedimentos contaminados, y para la remediación por desnitrificación.

Junfeng y colaboradores (2009) demostraron el uso de la Espectrofotometría de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR) para la identificación y cuantificación de dolomita en los sedimentos marinos profundos. Las ventajas de esta técnica incluyen tiempo de análisis (aproximadamente 2 min), pequeño tamaño de la muestra (aproximadamente 0,3 g), y, en comparación a otras técnicas tales como XRD, es relativamente barata.

Moros y colaboradores (2010), aplicaron la espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) para la evaluación de la calidad de los sedimentos de estuarios. Los resultados obtenidos en este trabajo demostraron que la espectroscopía de infrarrojos, combinada con el uso de algoritmos matemáticos apropiados, proporciona una herramienta única para la determinación simultánea de varios parámetros, frente a la mayor parte de los métodos oficiales que están diseñados exclusivamente para la determinación de un solo parámetro. Además, es posible analizar una gran cantidad de muestras en un corto período de tiempo y, por tanto, permite identificar, caracterizar y controlar impactos ambientales en diferentes áreas, además de posibilitar el control de los ecosistemas a través del análisis de los sedimentos sin ningún tratamiento químico. Coincidiendo con otros autores (Tung y Tanner, 2003) en que la identificación de compuestos es complicada debido a las mezclas de compuestos individuales específicos.

Abdel-Gawad y colaboradores (2012), utilizaron la técnica para evaluar la contaminación metálica en sedimentos marinos y en el hígado de los peces. Los resultados obtenidos en el espectro de absorción FTIR demostraron una acumulación de los metales tanto en los sedimentos como en el hígado de los peces. Los autores confirmaron el uso de la técnica como un seguimiento de control de la contaminación del área estudiada.

Sivakumar y colaboradores (2012), emplearon la técnica para identificar los minerales constituyentes de los sedimentos costeros como el cuarzo, microclina, ortoclasa, albita, caolinita, montmorilinite, calcita, aragonita y carbono orgánico. La utilización de esta técnica ayudó a la obtención de información útil sobre la composición mineralógica de los sedimentos de forma rápida, en un corto tiempo de análisis y sin ninguna preparación de la muestra.

Otros autores han utilizado la técnica para la predicción de los distintos parámetros de materia orgánica tales como la composición de la materia orgánica de las muestras de turba en las diversas etapas de regeneración de turberas (Artz *et al.*, 2008), el contenido de celulosa y las tasas de descomposición de celulosa (Hartmann y Appel, 2006) o las cantidades relativas de los compuestos fenólicos y hojarasca y las tasas de descomposición (Stolter *et al.*, 2006). Estudios similares han empleado la técnica para la caracterización de los lodos de depuradora; así Grube, y colaboradores, (2006) aplicaron este tipo de espectrometría para identificar las típicas bandas de absorción IR y tasas de

crecimiento de la banda de lodos, y tuvo éxito en la correlación con el grado de madurez/degradación en los procesos de compostaje de lodos de depuradora. Además, Jouraiphy y colaboradores (2005) estudiaron las modificaciones físico-químicas y microbiológicas que tienen lugar durante el compostaje de lodos procedentes de un sistema de lodos activados cuando se mezclan con plantas verdes frescas por la comparación de los índices de humificación con los datos de espectroscopia de FTIR. Los datos obtenidos revelaron la biodegradación de componentes con estructuras alifáticas y péptidos, celulosas y hemicelulosas, que puede ser fácilmente asimilables por los microorganismos.

2.3.4. Técnicas acopladas (ATG-FTIR)

La instrumentación analítica recientemente ha permitido analizar los gases generados en el proceso de descomposición térmica con otros equipos acoplados a una termobalanza. Un ejemplo clásico es la conexión de un cromatógrafo de gases con un espectrómetro de masas (GC/MS) que está siendo una técnica muy común a día de hoy, considerada como un único instrumento. De esta forma, en ocasiones la información obtenida por un instrumento individual es valiosa, pero resulta insuficiente para dilucidar determinadas matrices ambientales u de otro tipo. Por este motivo, la combinación de diferentes instrumentos permite adquirir nueva información nunca antes vista con la aplicación de cada instrumento individual.

Una de las técnicas acopladas, y la utilizada en el presente trabajo, es el de análisis termogravimétrico (ATG) acoplado mediante una interface a un Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier, que permite el análisis de los gases generados en el proceso de descomposición térmica (TG-FTIR) y proporciona información adicional útil para la interpretación de procesos térmicos complejos.

Aunque se trata de una técnica desarrollada recientemente, existen diversos estudios relacionados con la evaluación de la contaminación ambiental. Por ejemplo Geyer y colaboradores (2000) han utilizado esta técnica para conocer las características de las sustancias húmicas del suelo. Los gases generados durante los análisis fueron detectados por espectro de infrarrojo, registrando compuestos como hidrocarburos, agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono y amoníaco. Estos autores concluyeron

que el método permite la calcificación de suelos contaminados a suelos no contaminados.

En los últimos años, los métodos térmicos tales como TG, DTG, DSC, DTG, y técnicas espectroscópicas tales como FTIR, se han utilizado para diferentes propósitos, principalmente en estudios de enmienda del suelo agrícola mediante fertilización con diferentes sustratos. Autores como Fernández y colaboradores (2009, 2012), la aplicaron con el propósito de probar y caracterizar los procesos de degradación. Otros autores la usaron como herramientas de caracterización para el estudio de la materia orgánica de los suelos y la evaluación de la madurez de compost elaborados con diferentes sustratos (lodos de depuradora, residuos, estiércol, aserrín, hojas de árboles, etc.) (Ferrase *et al.*; 2003; Magalhães, *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2011; Singh *et al.*, 2011; Oliveira Silva, *et al.*, 2011; Muntjeer *et al.*, 2012). Distintos autores emplearon esta técnica en el estudio del comportamiento térmico de diferentes materiales durante la pirólisis y la combustión (Baker *et al.*, 2005; Barneto *et al.*, 2009; Ahamad *et al.*, 2012; Sait *et al.*, 2012; Gao *et al.*, 2013; Sanchez-Silva *et al.*, 2013; Yan *et al.*, 2013).

Este método ofrece el potencial para la medición no destructiva, simultánea y en tiempo real de múltiples compuestos en fase gaseosa en una mezcla compleja. Sin embargo, hasta ahora, esta técnica no ha sido utilizada para estudios de degradación térmica de los sedimentos durante la pirólisis y la combustión.

2.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel-Gawad, F.Kh., Ibrahim, HS., Ammar, NS., Ibrahim, M., 2012.** Spectroscopic analyses of pollutants in water, sediment and fish. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 97, 771-777.
- Abu-Hilal, A. 1993.** Observations on heavy metal geochemical association in marine sediments of the Jordan Gulf of Aqaba. *Marine Pollution Bulletin* 26(2), 85-90.
- Abumaizar, R.J., Smith, E.H., 1999.** Heavy metal contaminants removal by soil washing, *J. Hazard. Mater.* B70, 71-85.
- Ackermann, F.; Bergmann, H.; Schleichert, U. 1983.** Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments -a question of grain size: <20 µm versus <60 µm. *Env. Techn. Let.* 4, 317-328.
- Adriano, D.C. 2001.** Trace elements in the terrestrial environment: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer-Verlag. New York, Inc., New York, NY.
- Ahamad, T., Alshehri, S.M., 2012.** TG-FTIR-MS (Evolved Gas Analysis) of bidi tobacco powder during combustion and pyrolysis. *Journal of Hazardous Materials* 199-200, 200-208.
- Alloway B. J., 1995.** Heavy metals in soils. Edition Blackie academic & professional, 368 p.
- Andren, A.W. & Nriagu, J.O. 1979.** The biogeochemistry of mercury in the environment. Ed. Nriagu, J.O. Elsevier, Amsterdam, Cap.3.
- Armannsson, H.; Burton, J.d.; Jones, G.B. and Knap, A.H. 1985.** Trace metals and hydrocarbons in sediments from the Southampton Water Region, with particular reference to the influence of oil refinery effluent. *Mar. Pollut. Res.* 15: 3-44.
- Artz, RRE., Chapman, SJ., Robertson, JAH., Potts, JM., Defarge, FL., Gogo, S., Comont, L., Disnar, JR., Francez, AJ., 2008.** FTIR spectroscopy can be used as a screening tool for organic matter quality in regenerating cutover peatlands. *Soil Biol Biochem* 40, 515-527.
- Baffi, C., Dell'Abate, M.T., Nassisi, A., Silva, S., Benedetti, A., Genevini, P.L., Adani, F., 2007.** Determination of biological stability in compost: A comparison of methodologies. *Soil Biology and Biochemistry* 39, 1284-1293.
- Baker, R.R., Coburn, S., Liu, C., Tetteh, J., 2005.** Pyrolysis of saccharide tobacco ingredients: a TGA-FTIR investigation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74, 171-180.
- Barneto, A.G., Carmona, J.A., Alfonso, J.E.M., Blanco, J.D., 2009.** Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86, 108-114.
- Bartlett, P.D. & Craig, P.J. 1981.** Total mercury and methyl mercury levels in British estuarine sediments-II. *Water Res.* 15: 37-47.
- Bilos, C., Colombo, J.C., Rodriguez M.J., 1998.** Trace metals in suspended particles, sediments and Asiatic clams of the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Pollution* 99, 1-11.
- Bloom, N.S. & Crecelius, E.A. 1987.** Distribution of silver, mercury, lead, copper, and cadmium in the central Puget Sound sediments. *Mar. Chem* 21: 377-390.
- Burton, C.A., 2002.** Effects of urbanization and long-term rainfall on the occurrence of organic compounds and trace elements in reservoir sediment cores, streambed sediment, and fish tissue from the Santa Ana River Basin, California, 1998: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 02-4175.73 p.

- Caballero, J.A., Conesa, J.A., Marcilla, A., 1997.** Thermogravimetric analysis of olive stones with sulfuric acid treatment. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 44, 75-88.
- Calmano, W., Hong, J., Förstner, U., 1993.** Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science Technology* 28(8-9), 223-235.
- Cambell, J.A. & Loring, D.H. 1983.** Baseline levels of heavy metals in the waters and sediments of Baffin Bay. *Mar. Polluti. Bull.* 11: 257-261.
- Casas, J.M.; Rubio, R.; Rauret, G., 1990.** Estudio de sedimentos del río Cardener. Contaminación por metales pesados. *Tecnología del Agua* nº 74. Ed. prensa Xxi Barcelona, pp. 17-24.
- Chapman, P.M. 1992.** Pollution status of the Sea sediments: an international integrative study. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 91: 13 – 322.
- Conesa J.A., Marcilla, A., Moral, R., Moreno-Caselles, F., Perez-Espinosa, A., 1998.** Evolution of gases in the primary pyrolysis of different sewage sludges *Thermochimica Acta* 313, 63-73.
- Cuyppers, C., Grotenhuis, T., Nierop, K.G.J., Maneiro Franco, E., Jager, A., Rulkens, Wim., 2002.** Amorphous and condensed organic matter domains: the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter. *Chemosphere* 48, 919-931.
- Darnley, A.G., Bjorklund, A.J., Bolviken, B., Gustavsson, N. Koval, P., Plant, J.A., Steenfelt, A., Tauchid, M. Xuejing, X. 1995.** Global geochemical database: for environmental and resource management. Recommendation for International Geochemical Mapping. IGCP 259/360 final report, UNESCO Publ., Paris.
- Day, M., Cooney, J.D., Shaw and Watts, J. 1998.** Thermal analysis of some environmentally degradable polymers. *Journal of Thermal Analysis* 52, 261-274.
- Dell'Abate, M.T., Canali, S., Trinchera, A., Benedetti, A., 1998.** Thermal analysis in the evaluation of compost stability: a comparison with humification parameters. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 51, 217-224.
- Dell'Abate, M.T., Benedetti, A., Sequi, P., 2000.** Thermal methods of organic matter maturation monitoring during a composting process. *J. Therm. Anal. Calorim.* 61, 389-396.
- Deneux-Mustin, S., Roussel-Debet, S., Mustin, C., Henner, P., Munier-Lamy, C., Colle, C., Berthelin, J., Garnier-Laplace, J., Leyval, C., 2003.** Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces: influence des micro-organismes du sol. *TEC & DOC*, Paris.
- Detzner, H.D., Schramm, W., Doring, U., Bode, W., 1998.** New Technology of mechanical treatment of dredged material from Hamburg harbour, *Water Sci. Technol.* 37, 337–343.
- Di Palma, L., Mecozzi, R., 2007.** Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents. *Journal of Hazardous Materials* 147, 768–775.
- Doménech, X. 1995.** Química de la hidrosfera. Origen y destino de los contaminantes. Ed. Miraguano, Madrid, pp 174.
- Doménech, X., 1995.** Química de la hidrosfera. Origen y destino de los contaminantes. Ed. Miraguano, Madrid, pp 174.
- Engle, G.T. 1967.** Mercury: in Othmer, K. (Ed.), *Encyclopedia of chemical technology*, 2nd ed. Vol. 13. Wiley-Interscience, New York.
- Facetti, J., Dekov, V.M., Van Grieken, R. 1998.** Heavy metals in sediments from the Paraguay River: a preliminary study. *Science of the Total Environment* 209, 79-86.

- Fang, H.H.P., Zhang, M., Zhang, T., Chen, J., 2008.** Predictions of nitrate diffusion in sediment using horizontal attenuated total reflection (HATR) by Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry. *Water Research* 42, 903 -908.
- Fangueiro, D., Bermond, A., Santos, E., Carapuça, H., Duarte, A., 2002.** Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: search for optimal experimental conditions. *Analytica Chimica Acta* 459, 245–256.
- Fernández, J.M., Senesi, N., Plaza, C., Brunetti, G., Polo, A., 2009.** Effects of composted and thermally dried sewage sludges on soil and soil humic acid properties. *Pedosphere* 19, 281-291.
- Fernández, J.M., Plaza, C., Polo, A., Plante, A.F., 2012.** Use of thermal analysis techniques (TG–DSC) for the characterization of diverse organic municipal waste streams to predict biological stability prior to land application. *Waste Management* 32, 158-164.
- Ferrase, J.H., Chavez, S., Arlabosse, P., Dupuy, N., 2003.** Chemometrics as a tool for the analysis of evolved gas during the thermal treatment of sewage sludge using coupled TG–FTIR.. *Thermochimica Acta* 404, 97-108.
- Förstner, U. & Wittman, G.T.W. 1983.** Metal Pollution in the aquatic environment. Singer-Verlang, Berlin.
- Förstner, U. 1985.** Chemical forms and reactivities of metals in sediments. In: Leschber, R.; Davis, E.D.; L'Hermite, P. (Eds.). *Chemical, Methods for Assessing Bioavailable metals in Sludges and Soils*. Elsevier. London, pp. 1-30.
- Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., Kersten, M., 1990.** Sediment criteria development. In: Heling D, Rothe P, Förstner U, and Stoffers P (Eds), *Sediments and environmental Geochemistry*. Berlin: Springer-Verlag, pp 311-338.
- Förstner, U.; Salomons, W. 1980.** Trace metal analysis on polluted sediments. I. Assessment of sources and intensities. *Environ. Technol. Lett.* 1. 494-505.
- Furnas, M.J. 1992.** The Behavior of Nutrients in Tropical Aquatic Ecosystem. In *Polution in Tropical Aquatic Systems*. Eds. Connell, D.W. and Hawker, d.W., CRC Press, Boca Raton, Florida, 29.
- Gao, N., Li, A., Quan, C., Du, L., Duan, Y., 2013.** TG-FTIR and Py-GC/MS analysis on pyrolysis and combustion of pine sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 100, 26-32.
- Gee, G.W.; Bauder, J.W. 1986.** Methods of soils analysis, part 1. Physical and mineralogical methods-Agronomy monograph n° 9, 2nd Ed, pp. 383-409. Ed. American Society of Agronomy-Soil Science Society of America.
- Geffard, O., 2001.** Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants sédimentaires. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, Bordeaux: 351p.
- Geyer, W., Hemidi, F.A.H., BruÈggemann, L., Hanschmann, G., 2000.** Investigation of soil humic substances from different environments using TG-FTIR and multivariate data analysis. *Thermochimica Acta* 361, 139-146.
- Gibbs, R.J. 1977.** Transport phases of transition metals in the Amazonas and Yukon Rivers. *Bulletin Geological Society of America* 88, 829-843.
- Giordano R., Musmeci L., Ciaralli L., Vernillo I., Chirico M., Piccioni A. y Costantini S., 1992.** Total contents and sequential extractions of mercury, cadmium, and lead in coastal sediments. *Mar. Poll. Bull.* 24, 350-357.
- Grube, M., Lin, JG., Lee, PH., Kokorevicha, S., 2006.** Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy. *Geoderma* 130, 324-333.

Hartmann, H.P., Appel, T., 2006. Calibration of near infrared spectra for measuring decomposing cellulose and green manure in soils. *Soil Biology & Biochemistry* 38, 887–897.

Imhoff, K.R., and P. Koppe. 1980. The fate of heavy metals in the Ruhr system and their influence on drinking water quality. *Progress in Water Technology* 13, 211-225.

Ingersoll, C.G. 1995. Sediment tests. Chapter 8, pp. 231-255 In: *Fundamentals of aquatic toxicology: Effects, environmental fate, and risk assessment*, 2nd Ed., G. Rand, Ed., Taylor & Francis, Washington, DC.

Iqbal Ahmad., S. Hayat., John Pichtel., 2005. Heavy Metal contamination of soil: problems and remedies. Science Publishers., Enfield, NH, USA.

Jjemba, P.K. 2004. *Environmental Microbiology: Principles and Applications*. Science Publishers, Inc., Enfield New Hampshire.

Jouraihy, A., Amir, S., El Gharous, M., Revel, J.C., Hafidi, M., 2005. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. *Int Biodeter Biodegr* 56, 101-108.

Junfeng Ji., Yun Ge., William Balsam., John E. Damuth., Jun Chen., 2009. Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308. *Marine Geology* 258, 60-68.

Kennish, M.J. 1997. *Estuarine and Marine Pollution*. Eds. Kennish, M.J. and Lutz, P.L., CRC. Marine Science Series, Boca Raton, Florida.

Kralik, M. (1999). A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments. *Applied Geochemistry* 14, 807-816.

Kralik, M. 1999. A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments. *Applied Geochemistry* 14: 807-816.

Krumgalz, B.S.; Fainshtein, G & Cohen, A. 1992. Grain size effect on anthropogenic trace metal and organic matter distribution in marine sediments. *Sci. Total Environ.* 116: 15 –30.

Leleyter, L., Baraud, F., 2005. Évaluation de la mobilité des métaux dans les sédiments fluviaux du bassin de la Vire (Normandie, France) par extractions simples ou séquentielles."C. R. Geoscience 337, 571–579.

Lopez-Capel, E., de la Rosa-Arranz, J.M., González-Vila, F.J., González-Perez, J.A., Manning, D.A.C., 2006. Elucidation of different forms of organic carbon in marine sediments of the Atlantic Coast of Spain using thermal analysis coupled to isotope ratio and quadrupole mass spectrometry. *Organic Geochemistry* 37, 1983-1994.

Magalhães, W.L.E., Job, A.E., Ferreira, C.A., da Silva, H.D., 2008. Pyrolysis and combustion of pulp mill lime sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82, 298-303.

Manahan, S.E. 2000. *Environmental Chemistry*, 7th ed. Lewis Publishers.

Marin, R.1996. *Química, Microbiología, Tratamiento y Control Analítico de Aguas*. Ed. Nanuk, S.L. pp 246.

Martinez, C.E., 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils, *Environ. Pollut.* 107, 153–158.

McCready, S., Birch, G.F., Taylor, S.E., 2003. Extraction of heavy metals Harbour sediments using 1M HCl and 0.05m EDTA and implications for sediments—quality guidelines, *Aust. J. Earth Sci* 50, 249-255.

Mecozzi, R., Di Palma, L., De Filippis, P., 2008. Effect of modified Fenton treatment on the thermal behavior of contaminated harbor sediments. *Chemosphere* 71, 843-852.

Métodos Oficiales de Análisis Tomo III, 1986. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. pp. 170 – 177. Dirección General de Política Alimentaria. Madrid, 532 pp.

Millward, G.E. & Herbert, I. 1981. The distribution of mercury in the sediments of the Plym estuary. *Environ. Pollut. Ser. B.* 2: 265-274.

Ming, L., Yong, Z., Sardan, K., Pu-feng, Q, Bo-han, L., 2010. Pollution, fractionation, and mobility of Pb, Cd, Cu, and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area. *Environmental Monitoring and Assessment* 168, 215-222

Mohiuddin, K.M., Zakir, H.M., Otomo, K., Sharmin, S., Shikazono, N., 2010. Geochemical distribution of trace metal pollutants in water and sediments of downstream of an urban river. *International Journal of Environmental Science and Technology* 7 (1), 17-28.

Moore, J.W. & Ramamoorthy, S. 1984. Heavy metals in natural waters: applied monitoring and impact assessment. pp. 125-160. Springer-Verlag, New York.

Moros, J., Cassella, R.J., Barciela-Alonso, M.C., Moreda-Piñeiro, A., Herbello-Hermelo, P., Bermejo-Barrera, P., Garrigues, S., de la Guardia, M., 2010. Estuarine sediment quality assessment by Fourier-transform infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* 53, 204–213.

Muntjeer Ali., Akansha, Bhatia., Kazmi, A.A., Naseem, Ahmed., 2012. Characterization of high rate composting of vegetable market waste using Fourier transform-infrared (TG-IR) and thermal studies in three different seasons. *Biodegradation*. 23:231-242. DOI 10.1007/s10532-011-9502-0.

Navarro, A., Collado, D., Font, X.1998. Movilidad de los metales pesados en el acuífero deltaico del río Almanzora (Almería). *Tecnología del agua* 172, 33-45.

Oliveira Silva, J., Filho, GR., da Silva Meireles, C.D.S., Ribeiro, S.D., Vieira, J.G., Vieira da Silva, C., Cerqueira, D.A., 2012. Thermal analysis and FTIR studies of sewage sludge produced in treatment plants. The case of sludge in the city of Uberlândia-MG, Brazil. *Thermochimica Acta* 528, 72-75.

Ottesen, R.T.; Bogen, J.; Bolviken, B.; Volden, T. 1989. Overbank sediment: a representative sample medium for regional geochemical mapping. *J. Geochem. Exploration* 32, 257-277.

Oudghiri, F., Rodríguez-Barroso, M.R., García Morales, J.L., El Moumni, B., 2011. Décontamination des sédiments marins pollués en métaux lourds par extraction en milieu complexant.375-8. DOI:10.5150/cmcm.2011.078.

Peters, R.W., 1999. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils, *J. Hazard. Mater.* 66, 151–210.

Prosi, F. 1981. Heavy metals in aquatic organisms. In: *Metal Pollution in the Aquatic Environment* Cap. F, Förstner and Wittmann (Eds) Springer-Verlag, Berlin 271-323.

Ramamoorthy, S. & Rust, B.R. 1976. Mercury sorption and desorption characteristics of some Ottawa River sediments. *Can. J. Earth Sci.* 13: 530-536.

Rauret, G., 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta* 46, 449-455.

Reed, B. E., Carriere, P. C., and Moore, R., 1996. Flushing of a Pb(II) contaminated soil using HCl, EDTA, and CaCl₂. *J. Environ. Eng.*, 122 (1), 48–50.

Reed, B.E., Carriere, P.C., Moore, R., 1996. Flushing of a Pb(II) contaminated soil using HCl, EDTA and CaCl₂, *J. Environ. Eng. ASCE* 122, 48–50.

- Reitner, J.; Kralik, M. 1997.** Aktuogeologie eines naturnahen Gerinnes: Sedimentgeologie und Umweltgeologie am Beispiel des Marchfeldkanals (NÖ). Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft 88, 79-96, Wien.
- Rizzo, W.M. 1990.** Nutrient Exchanges Between the Water Column and a Subtidal Benthic Macroalgal Community. *Estuaries*, 13, 219.
- Rodríguez-Barroso, M.R., Ramírez-del Solar, M., Blanco, E., Quiroga, J.M., García-Morales, J.L., 2008.** Qualitative estimation of heavy metals in marine sediment using thermal analysis. *Soil & Sediment Contamination. An International Journal* 17, 107-120.
- Rodríguez-Barroso, M.R., Ramírez-del Solar, M., Blanco, E., Quiroga, J.M., García-Morales, J.L., 2006.** Thermal analysis in the evaluation of sediment pollution. *Environmental. Technology* 27, 1001-1009.
- Rodríguez-Barroso, M.R.; Ramírez-del Solar, M.; Blanco, E.; Quiroga, J.M.; García-Morales, J.L. 2009.** Thermal gravimetry analysis assessed as an alternative method for characterization of sediment contamination. *Environmental Engineering Science* 26, 279-287.
- Rodríguez-Barroso, MR., García-Morales, JL., Coello Oviedo, MD., Quiroga Alonso, JM., 2010.** An assessment of heavy metal contamination in surface sediment using statistical analysis. *Environ Monit Assess* 163, 489-501.
- Ruiz, R.; Echeandía, A.; Romero, F. 1991.** *Fresenius J. Anal. Chem.* 340: 223-229.
- Saha, J.G. 1972.** Significance of mercury in the environment. *Residue Rev.* 42: 103-163.
- Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G., 2003.** Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry* 22, 152-159.
- Sait, H.H., Hussain, A., Salema, A.A., Ani, F.N., 2012.** Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology* 118, 382-389.
- Salomons, W. & Förster, U. 1984.** *Metals in the Hydrocycle.* Springer, Berlin.
- Sanchez-Silva, L., López-González, D., Garcia-Minguillan, A.M., Valverde, J.L., 2013.** Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of *Nannochloropsis gaditana* microalgae. *Bioresource Technology* 130, 321-331.
- Shea, D. 1988.** Developing national sediment quality criteria. *Environment Science Technology.* 22: 1256-1261.
- Siewert Christian, 2004.** Rapid screening of soil properties using thermogravimetry. *Soil Science Society of America.* 68, 1656-1661.
- Singh, S., Wu, C., Williams, PT., 2012.** Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques. *J Anal Appl Pyrolysis* 94, 99-107.
- Sivakumar, S., Ravisankar, R., Raghu, Y., Chandrasekaran, A., Chandramohan, J., 2012.** FTIR Spectroscopic Studies on Coastal Sediment Samples from Cuddalore District, Tamilnadu, India. *Indian Journal of Advances in Chemical Science* 1, 40-46.
- Soares, H.M.; Boaventura, R.A.; Machado, A.A.; Esteves da Silva, J.C. 1999.** Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data. *Environmental Pollution.* 105: 311-323.

- Som M.P., Lemeé L. and Amblés A., 2009.** Stability and maturity of green waste and biowaste compost assessed on the basis of a molecular study using spectroscopy, thermal analysis, thermodesorption and thermochemolysis, *Bioresource technol* 100, 4404-4416.
- Stolter, C., Julkunen-Tiitto, R., Ganzhorn, J., 2006.** Application of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) to assess some properties of a sub-arctic ecosystem. *Basic and Applied Ecology* 7, 167–187.
- Sun, B., Zhao, F.J., Lombi, E., McGrath, S.P., 2001.** Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA, *Environ. Pollut.* 113, 111–120.
- Szava-Kovats, R.C., 2008.** Grain-size normalisation as a tool to assess contamination in marine sediments: Is the <63 μ m fraction fine enough?. *Mar Pollut Bull* 56, 629-32.
- Tejowulan, R.S., Hendershot, W.H., 1998.** Removal of trace metals from contaminated soils using EDTA incorporating resin trapping techniques, *Environ. Pollut.* 103, 135–142.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979.** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844-851.
- Thornton, I. 1986.** Geochemistry of Cadmium. In: *Cadmium in the Environment. Part I.* H.M. Mislin and O. Ravera (Ed). Birkhauser Verlag, Basel, Switzerland, pp 7-12.
- Thuy, H.T.T., Tobschall, H.J., AN, P.V. 2000.** Trace element distributions in aquatic sediments of Danang Hoian area, Vietnam. *Environ Geology* 39(7), 733-740.
- Tung, J.W.T.; Tanner, P.A. 2003.** Instrumental determination of organic carbon in marine sediments. *Marine Chemistry* 80, 161– 170.
- Turekian, K.K. 1977.** The fate of metals in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 44: 1139-1144.
- USEPA. 1983.** Office of Research and Development. Office of Health and Environmental Assessment. Environmental Criteria and Assessment Office. Air quality criteria for lead. Research Triangle Park, v.2 (EPA-600/8-83-028A).
- Varol Memet, 2011.** Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. *Journal of Hazardous Materials* 195, 355–364.
- Wang, Q., Odlyha, M., Cohen, N.S., 2000.** Thermal analyses of selected soil samples from the tombs at the Tianma-Qucun site, Shanxi, China. *Thermochimica Acta* 365, 189-195.
- Wauchope, R.D., McDowell, L.L. 1984.** Adsorption of Phosphate, Arsenate, Methanearsonate, and Cacodylate by Lake and Stream Sediments: Comparisons with Soils. *J. Environ Qual* 13, 499-504.
- Who, 1986.** Review of potential harmful substances –arsenic, mercury and selenium. World Health Organization, Report and Studies No. 28: 74-133.
- Yan, J., Jiang, X., Han, X., Liu, J., 2013.** A TG–FTIR investigation to the catalytic effect of mineral matrix in oil shale on the pyrolysis and combustion of kerogen. *Fuel* 104, 307–317.
- Zhang, B., Xiong, S., Xiao, B., Yu, D., Jia, X., 2011.** Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 355-363.

CAPÍTULO 3

MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

Las estaciones en las que se realizó el muestreo se localizan de un entorno portuario en la bahía de Cádiz. Los puntos de muestreo seleccionados han sido catorce, y se corresponden con zonas que durante años han estado sometidas, e incluso algunas de ellas lo siguen estando, a descargas de aguas residuales tanto de tipo doméstico como industrial. Además, es de destacar que en estas zonas existen instalaciones industriales procedentes de diferentes sectores (naval, fabricación de elementos para automóviles, informática, etc.), auténticos focos de contaminación, particularmente de metales pesados. Los muestreos han sido realizados en sedimentos marinos del saco interior de la Bahía, en puntos adyacentes a efluentes urbanos próximos a las poblaciones de San Fernando, además de algunas muestras de sedimentos cercanos a descargas de aguas residuales industriales, principalmente del sector naval. Por último se ha tomado una muestra de sedimento control (blanco), para lo cual se escogió una zona no afectada por ningún tipo de vertido. La toma de muestras fue realizada en mayo de 2010.

Sobre la zona de estudio se han realizado números trabajos que han puesto de manifiesto su contaminación (Sales *et al.*, 1983; Establier *et al.*, 1984; Gómez *et al.*, 1984; Blasco, 1985; Blasco *et al.*, 1987; Quiroga y Sales, 1992; González, 1995, Ponce, 1996; Del Valls *et al.*, 1998; y Blasco *et al.*, 2000, Rodríguez-Barroso *et al.*, 2010). En ellos se observa de niveles de contaminación elevados que implican un riesgo tanto para la fauna acuática como para sus consumidores directos, las aves marinas y los humanos. Dentro de la gran diversidad de agentes contaminantes que se están introduciendo en las marismas y salinas de la bahía de Cádiz, merecen destacarse, especialmente por sus efectos perjudiciales, distintos compuestos orgánicos (detergentes, petróleo, grasas, aceites, etc.) y los metales pesados.

3.1.1. Localización de los puntos de muestreo

La ubicación de las estaciones de muestreo se muestra en la Figura 3.1, localizadas en tres zonas diferentes: siete se ubicaron en el puerto de Cádiz, tres en astilleros de Puerto Real, tres en astilleros de San Fernando y una de control en una zona localizada en el saco interno de la Bahía, sin influencia de ningún tipo de vertido.

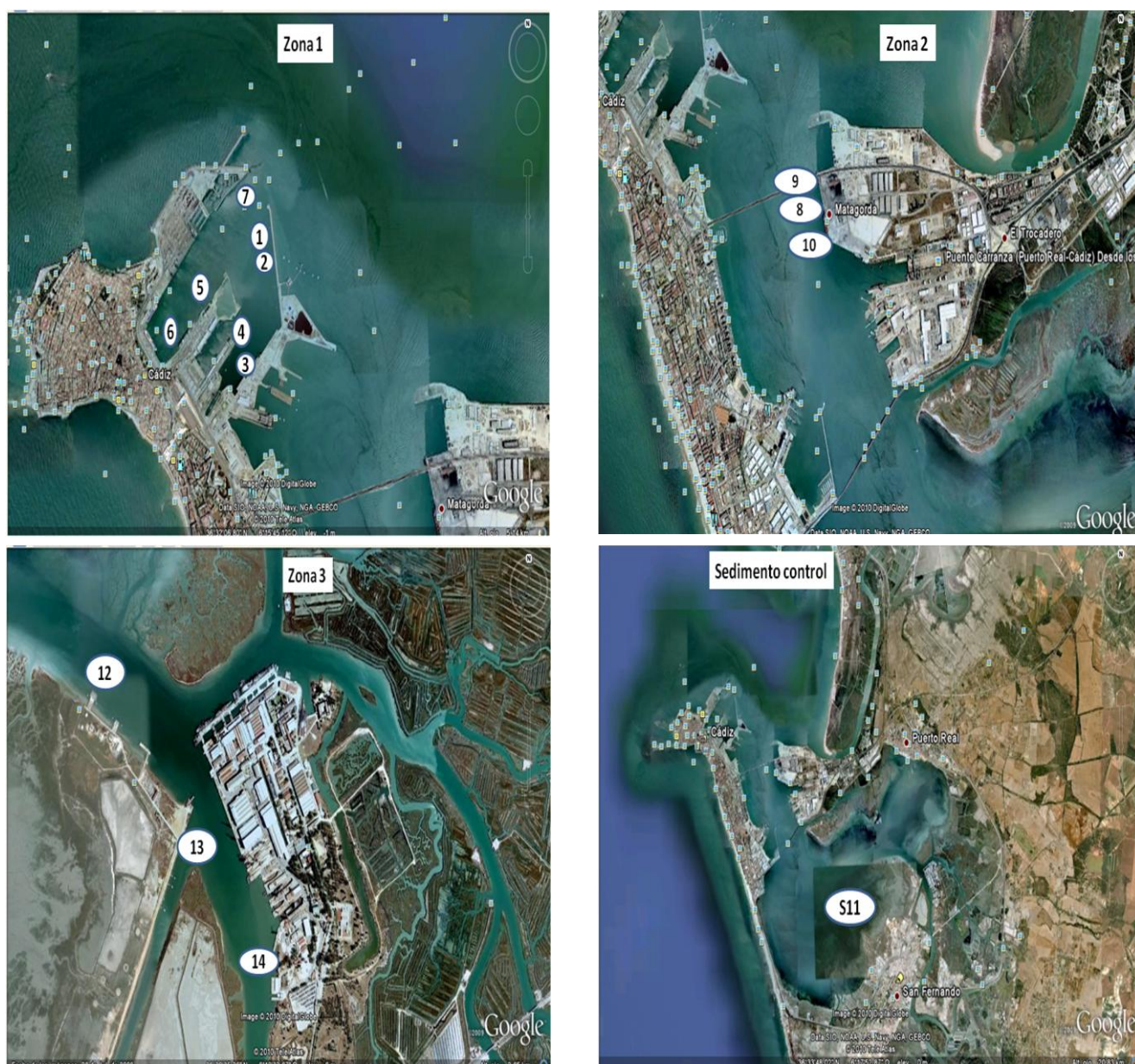


Figura 3.1. Localización de las distintas zonas de ubicación de las estaciones de muestreo del sedimento.

3.1.2. Toma y procesado de las muestras

Para la toma de las muestras de sedimento en la bahía de Cádiz, se ha requerido de una pequeña embarcación provista de una draga Van Veen de acero inoxidable de 0,1 m³ de capacidad, tal y como se observa en la Figura 3.2. Los puntos de muestreo se posicionaron con GPS (Tabla 3.1), obteniendo las coordenadas cartesianas. En las Figuras 3.3a-3b. se muestran fotografías de las distintas estaciones de muestreo. En cada punto de toma de muestra, la draga se lanzaba en tres ocasiones y el sedimento recolectado en cada lanzamiento se mezclaba en un recipiente de polietileno, del que se tomaba una muestra compuesta de 1kg para su análisis en el laboratorio. Los sedimentos fueron guardados en bolsas de polietileno herméticas y depositadas directamente en neveras provistas de placas de hielo para prevenir cualquier modificación química en la muestra, dado la naturaleza generalmente anóxica de los sedimentos. Posteriormente eran llevadas al laboratorio donde se subdividían en distintas submuestras, se etiquetaban y guardaban en función de los requerimientos de los diferentes análisis.



Figura 3.2. Imagen de la draga Van Veen empleada para los muestreos



Figura 3.3a. Fotografías de las estaciones muestreadas en la bahía de Cádiz



Figura 3.3b. Fotografías de las estaciones muestreadas en la bahía de Cádiz

Tabla 3.1. Localización de las estaciones de muestreo.

Estaciones	Coordenadas GPS		Profundidad (m)
	Latitud (N)	Longitud (W)	
S1	36°32,491´	006°16,585´	12,8
S2	36°32,184´	006°16,573´	9,5
S3	36°31,981´	006° 16,720´	10,0
S4	36°32,041´	006° 16,907´	8,6
S5	36°32,222´	006° 16,918´	12,5
S6	36°32,120´	006° 17,040´	12,2
S7	36°32,595´	006° 16,717´	11,4
S8	36°31,556´	006° 15,403´	15,2
S9	36°31,402´	006° 15,329´	15,0
S10	36°31,262´	006° 15,235´	15,0
S11*	36°30,108´	006° 14,090´	1,8
S12	36°30,101´	006° 11,429´	4,2
S13	36°29,762´	006° 10,920´	5,5
S14	36°29,497´	006° 10,797´	2,0

S11 sedimento control*

3.1.3. Tratamientos previos

Las muestras de sedimento fueron divididas en submuestras para la caracterización posterior según el esquema de trabajo presentado en la Figura 3.4.

3.1.3.1. Tamizado de sedimentos

Las determinaciones del contenido en metales pesados no se realizan en los sedimentos totales, sino la fracción de tamaño inferior a 63 μm , que incluye arcillas (<2 μm) y limos (2-63 μm). En esta fracción es donde se concentran la práctica totalidad de los metales pesados según los estudios de diversos autores (Förstner y Salomons, 1980; Förstner y Wittmann, 1983; Szava-Kovats, 2008). Para este fin, los sedimentos fueron pasados a través de un tamiz de teflón de 63 μm de luz de malla, al mismo tiempo que se consigue la homogeneización del material a estudiar (Förstner y Salomons, 1980; Salomons y Förstner, 1984; Uriarte et al., 1998).

3.1.3.2. Secado de sedimentos

Hay distintos criterios a la hora de fijar una temperatura de secado de los sedimentos. Algunos investigadores como Crecelius y colaboradores, (1975) y Welz y Melcher (1984) no encuentran pérdidas de mercurio a 60°C de temperatura, aunque no hay un acuerdo general si hay pérdidas de metales volátiles a temperaturas moderadas de 50-60°C, dependiendo de la naturaleza del sedimento, en función del tipo de enlaces que se forman (elemental, iónico, organometálico, etc.). Por otro lado, hay autores que realizan el secado a temperaturas inferiores a 50°C (Belkin y Sparck, 1993).

En nuestro caso, para la determinación de los elementos químicos más volátiles, como el mercurio, se ha secado el sedimento a 40°C durante 24 horas.

3.1.3.3. Pretratamiento de las muestras

Las muestras recogidas fueron divididas en cuatro submuestras para la realización de los diferentes ensayos, tal y como se recoge en la Figura 4. Para los análisis del peso seco, humedad y granulometría, una submuestra fue secada a 105°C. Otra fue pretratada mediante el protocolo de limpieza propuesto por Rodríguez-Barroso y colaboradores (2006), para la realización del análisis termogravimétrico. La tercera se secó a 60°C y en ella se determinaron distintos parámetros para caracterizar el sedimento. Y, finalmente para al análisis de los metales pesados, se secó otra submuestra a 40°C.

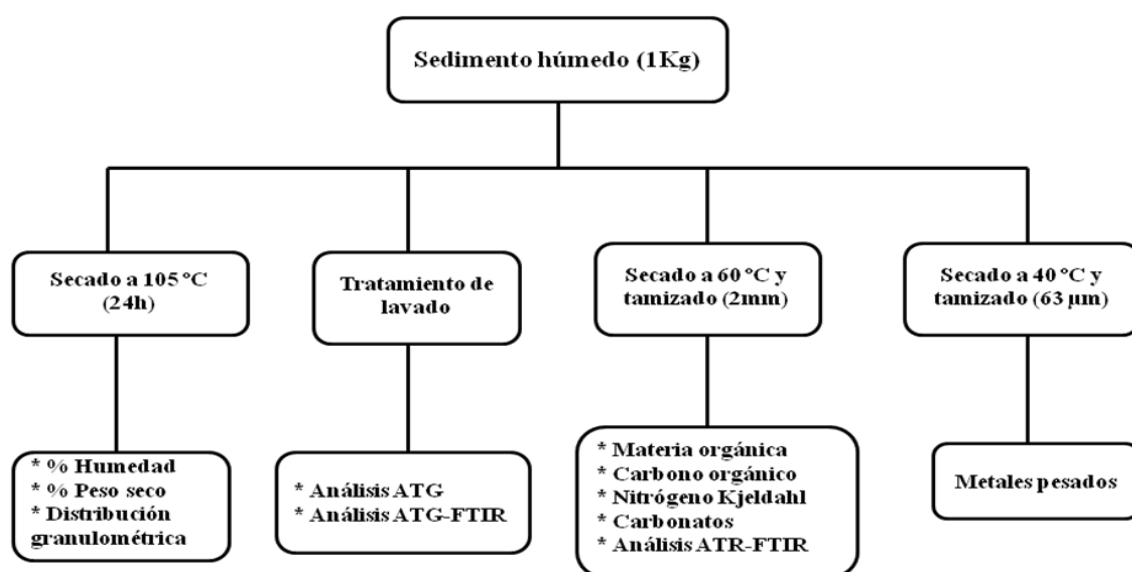


Figura 3.4. Esquema de procesamiento del sedimento marino en el laboratorio

3.2. ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICOS DE SEDIMENTOS

En este apartado se exponen las distintas metodologías seguidas en los análisis realizados sobre las muestras de sedimento obtenidas en las zonas de estudio con el fin de evaluar su grado de contaminación. Los parámetros analizados para la caracterización de los sedimentos fueron tanto de naturaleza sedimentológica, como la granulometría, y de naturaleza geoquímica como la humedad, materia orgánica, carbono orgánico, nitrógeno Kjeldahl, carbonatos y los metales: *Aluminio (Al)*, *hierro (Fe)*, *manganeso (Mn)*, *cromo (Cr)*, *cobre (Cu)*, *níquel (Ni)*, *cinc (Zn)*, *plomo (Pb)*, *cadmio (Cd)* y *mercurio (Hg)*.

3.2.1. Granulometría

Los sedimentos están formados por un conjunto de materiales de tamaños muy variables, cuya proporción le da textura. El estudio granulométrico se ha llevado a cabo con el objetivo de conocer la distinta distribución de tamaños de grano que existen, los cuales pueden ser de mayor interés como sumidero/fuente de metales pesados, dado que en sedimentos finos las concentraciones son más elevadas. Entre distintos sedimentos las proporciones varían considerablemente dependiendo de las condiciones hidrológicas, físico-químicas y biológicas del medio marino.

En este trabajo, se diferenció entre la fracción fina y la fracción gruesa (Figura 3.5). Para ello, se ha secado el sedimento a 105°C durante 24 h en una estufa para eliminar el agua de la muestra (Rodier, 1997). Posteriormente se pesaron 100 g de la muestra a la que se realizó un tamizado húmedo sobre un tamiz de luz de malla de 63 μm . Tras secarlos de nuevo a 105°C obtenemos dos fracciones sedimentarias: Fracción fina con diámetro de grano < 63 μm que ha sido secada y pesada, y una fracción gruesa con diámetro de grano > 63 μm . Obtenida la separación entre las dos fracciones (fina y gruesa) se procede a pesar la más abundante y se halla el peso de la otra por diferencia, obteniendo así la relación en que se encuentran ambas o, para una mayor exactitud, se pesan cada una independientemente.

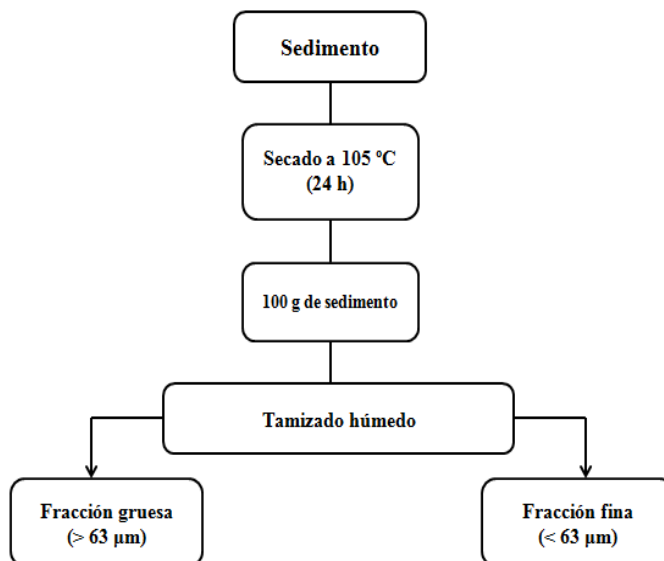


Figura 3.5. Esquema de la secuencia del análisis granulométrico realizado sobre los sedimentos.

3.2.2. Determinación del peso seco y humedad

La humedad representa el contenido de agua existente en los sedimentos, se obtiene como la diferencia en peso después de una deshidratación y se expresa como porcentaje en peso. Es un análisis sencillo, pero donde hay que emplear instrumentos especialmente calibrados.

Para su determinación, se ha utilizado el método descrito por APHA-AWWA-WPCF, (1992). Se pesaron 10 g de sedimento fresco en un crisol seco y previamente tarado, para luego desecarlo en una estufa convencional a una temperatura de 105°C durante un mínimo de 24 horas. De esta forma se asegura la completa eliminación del agua evitando la pérdida de volátiles o la pérdida adicional de peso por la degradación de otros compuestos. Después de transcurrido este tiempo, se introdujo el crisol en un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente para luego pesarlo en una balanza de precisión hasta pesada constante. La humedad se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$H(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

donde:

- H (%): contenido en humedad
- m_i : masa en gramos del sedimento húmedo
- m_f : masa en gramos del sedimento seco

El peso seco se calcula a partir de ésta según la expresión:

$$\text{Peso seco}(\%) = 100 - H(\%)$$

3.2.3. Determinación de la materia orgánica

En los sedimentos marinos el carbono puede aparecer de dos formas:

- Como residuos orgánicos pocos alterados de vegetales, animales y microorganismos vivos y muertos que sufren descomposiciones rápidas.
- Como carbonatos minerales, residuos de plantas, animales y microorganismos, alterados y bastante resistentes.

El estudio de la materia orgánica se puede llevar a cabo a partir de distintas metodologías de laboratorio (Jackson, 1982):

- 1) *Calculo del carbono orgánico total*: determinación que se realiza, después de la eliminación de los carbonatos, por medio de combustión seca en un horno o mediante la oxidación con ácido crómico, efectuando la medida del CO_2 desprendido.
- 2) *Determinación de la materia orgánica oxidable*: el contenido se determina mediante oxidación con ácido crómico aplicando calor, o por oxidación con ácido crómico a temperatura ambiente.
- 3) *Calculo por pérdida de peso (calcinación)*: pudiéndose eliminar la materia orgánica mediante oxidación con H_2O_2 o por calcinación, etc.
- 4) *Sistemas automatizados*: Equipos analizadores de carbono orgánico total (TOC).

En este trabajo se emplearon dos técnicas para la determinación de la materia orgánica, ambas aplicadas sobre muestras de sedimento seco a 60°C . En primer lugar, por una técnica gravimétrica de calcinación, conocida también como materia volátil o pérdida por ignición (LOI, Loss of Ignition), siguiendo el método establecido por Horowitz (1988); adicionalmente, también se determinó la materia orgánica oxidable mediante la oxidación con ácido crómico y aplicación de calor.

Técnica gravimétrica de calcinación

Esta técnica ha sido utilizada por distintos autores para estudiar el contenido en materia orgánica en sus muestras, a pesar de que la LOI conlleva ciertas desviaciones respecto a la exactitud de la medida, por lo que se debe hablar de estimación de la materia orgánica y no de cuantificación. La principal discrepancia entre los distintos autores se encuentra relacionada con la elección de la temperatura y el tiempo de calcinación. Así, la norma norteamericana ASTM D2974, (1988) fija las condiciones de temperatura en 550°C durante 6 a 20 horas o para la norma alemana DIN 38 414-S3, (1985) el tiempo es de 1,3 horas para la misma temperatura, existen otros autores que utilizan otras temperaturas. Rivail da Silva y colaboradores (1990) optaron por calcinar el sedimento a 800°C durante 3 horas. Krumgalz y Fainshtein (1989) emplearon 500°C durante 2 horas, al igual que Berrow (1991), pero éste durante un intervalo de ocho horas. Establier y colaboradores (1984) han utilizado una temperatura algo inferior, 450°C y dos horas de calcinación. Pinto (1997) empleó la temperatura de 550°C durante 4 horas. Mendiguchía (1999) y Tovar (2000) emplearon una temperatura de 500°C durante 3 horas y Giusti y colaboradores (2007) ha calcinado el sedimento a una temperatura de 475°C.

Bretschko y Leichtfried, (1987) y Goldin, (1987) establecieron que no deberían usarse temperaturas superiores a 400°C, ya que los iones hidroxilos procedentes de minerales arcillosos son expulsados y los carbonatos de magnesio de sedimento de grano fino son descarbonatados, pudiendo originar como resultado una sobreestimación del contenido de materia orgánica. Kralik (1999) aplicó análisis termogravimétrico al estudio de caracterización de la materia orgánica, para lo cual empleó una temperatura de 360°C durante 2-6 horas.

En este estudio, se siguió el método de calcinación a 550°C. Para ello se empleó 0,5 g de sedimento previamente seco a 60°C, disgregado y tamizado, durante 2 horas de calcinación a 550°C en un horno Mufla (Carbolite CWF1100) y se pesó en una balanza de calibración automática, con una precisión de 0.0001 g.

Para cada muestra se ha realizado un análisis triplicado para una mejor estimación de la materia orgánica, de modo que los resultados se reflejan mediante el valor medio (\pm desviación típica). La fórmula utilizada para el cálculo del porcentaje de materia orgánica es:

$$\% MO = \frac{(m_{cs} - m_{cc})}{(m_{cs} - m_c)} \times 100$$

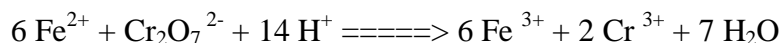
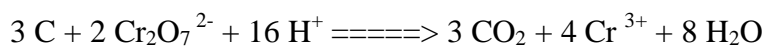
donde:

- m_c (g): masa crisol seco
- m_{cs} (g): masa crisol + masa sedimento seco a 60°C
- m_{cc} (g): masa crisol + masa sedimento calcinado

3.2.4. Determinación del carbono orgánico oxidable

El carbono orgánico oxidable se determinó por el método de Gaudette y colaboradores (1974) y Loring y Rantala (1992), basado en la oxidación de la muestra de sedimento (0,2-0,5g) con dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$) en medio fuertemente ácido (H_2SO_4 y H_3PO_4) y en presencia de sulfato de plata Ag_2SO_4 .

El cálculo del contenido en carbono orgánico se efectuó por la valoración con sal de Mohr ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 0,5 N) el exceso de dicromato no consumido en la oxidación.



El contenido en carbono orgánico en el sedimento seco se calcula por medio de la expresión:

$$\% CO = \left[10 \times 1 - \left(\frac{T}{S} \right) \times (1,0 N \times 0,003) \times \left(\frac{100}{P} \right) \right] \times 1,33$$

donde:

- 10: volumen (ml) de $K_2Cr_2O_7$ añadidos a la muestra de sedimento
- 1N: Normalidad del $K_2Cr_2O_7$
- T: volumen (ml) de disolución ferrosa gastado en la valoración de la muestra
- S: volumen (ml) de disolución ferrosa gastado en la valoración del blanco
- 0.003: 12/4000: peso en gramos de 1 meq de C
- P: masa (g) de la muestra seca a 60°C de sedimento

- 1.33: factor de corrección para el método que recupera el 75%

El equivalente en materia orgánica oxidable disponible en el sedimento se calcula a partir de la siguiente expresión (Loring y Rantala, 1992):

$$\% MO = \% CO \times 1,72$$

3.2.5. Determinación de nitrógeno Kjeldahl

El nitrógeno Kjeldahl se considera como la suma del nitrógeno orgánico y el amoníaco. Éste se determinó usando el método Kjeldahl (Método 4500B, APHA, 1992). En este método, se somete la muestra de sedimento a una digestión con ácido sulfúrico (H_2SO_4) en presencia de un catalizador que facilita la transformación del nitrógeno en ión amonio. A continuación, se lleva a cabo una destilación en medio alcalino y por último se valora.

Para la digestión se emplearon 2 g de sedimento previamente seco a 60°C disgregado y tamizado a 2 mm, que se disuelve en 25 ml de agua destilada con 10 ml de ácido sulfúrico concentrado en presencia de 2 pastillas de catalizador y 1,5 g de sulfato de cobre ($CuSO_4$). Posteriormente, la muestra se calienta durante 10 minutos a 225°C hasta que el líquido se aclara, y se continúa calentando hasta 400°C durante 1,5 horas. Para esta operación se utilizó una unidad de digestión Bloc-Digest 6 de Selecta, tal y como se puede observar en la Figura 3.6, paralelamente se lleva un blanco de agua destilada con todos los reactivos.

Después de la digestión, se añaden 25 ml de agua destilada a la muestra digerida. En la fase de destilación, el amonio producido se desplaza mediante la adición de unos 25-50 ml de una solución NaOH-Tiosulfato (debiendo asegurarse de que el pH de la muestra sea superior a 10) destilándose sobre 50 ml de H_3BO_3 con indicador mixto (rojo de metilo-azul de metileno). El amoniaco producido se valora con H_2SO_4 (0,02 N), previamente normalizado. Para ello se empleó un equipo destilador modelo Pro-Nitro I de la casa Selecta.

El contenido en nitrógeno Kjeldahl de la muestra se calcula mediante la aplicación de la siguiente expresión:

$$mg\ NH_3 - N / kg\ sedimento\ seco = \left[\frac{(A - B) \times 280}{P} \right]$$

donde:

- A: volumen (ml) de H_2SO_4 (0.02 N) gastados en la valoración de la muestra
- B: volumen (ml) de H_2SO_4 (0.02 N) gastados en la valoración del blanco.
- P: Peso en gramos de la muestra de sedimento.

También se puede expresar este contenido en porcentaje mediante la siguiente ecuación:

$$\% NH_3 - N = \frac{mg\ NH_3 - N / kg\ sedimento\ seco}{10}$$



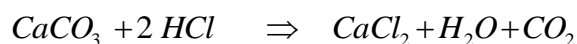
Figura 3.6. Foto del equipo de digestión BlocDigest y del equipo de destilación PRO NITRO y el tritador automático empleados para el análisis del nitrógeno Kjeldahl

3.2.6. Determinación de los carbonatos

Los carbonatos se encuentran unidos, fundamentalmente, a iones calcio y magnesio y son un componente importante de los sedimentos. Su cuantificación se basa en el desprendimiento del dióxido de carbono cuando los sedimentos se tratan con ácido clorhídrico en dispositivos cerrados. Así, cuando la presión y temperatura son

constantes, el incremento de volumen que se produce proporciona una medida directa de la cantidad de dióxido de carbono desprendido, cuando no se producen otros gases en la reacción.

La determinación de los carbonatos se hizo mediante el calcímetro Bernard (Wiesman et al., 1951), tal y como se muestra en la Figura 3.7, que tiene su fundamento en la generación de CO₂ contenido en una columna graduada, desplazando un volumen igual a la cantidad producida, el cual a su vez es proporcional a la cantidad de carbonatos contenida en la muestra. Después de atacar la muestra con el ácido clorhídrico se produce la reacción siguiente:



El análisis consiste en la introducción de 0,2 g de muestra seca y tamizada a 2 mm, que se molutura (con el fin de reducir el tamaño de los fragmentos de conchas de manera que su reacción sea más rápida y completa) en una cápsula con ácido clorhídrico en exceso (para que reaccionen todos los carbonatos), tapándose con el tapón del calcímetro. En este momento se ajusta la altura del depósito del calcímetro hasta enrasar con el cero de la bureta manteniendo la llave abierta. Se cierra la llave y se inclina el matraz erlenmeyer ligeramente para verter el HCl sobre la muestra, agitando suavemente durante 3 min. Durante este tiempo, se desplaza la disolución que contiene la bureta y se igualan de forma paralela las dos ramas del calcímetro, procediendo a la lectura de la bureta. De igual forma se realiza con una cantidad conocida de CaCO₃ patrón (0,2 g) previamente seco a 105°C, que se emplea como referencia. Las determinaciones se hicieron por triplicado y el valor medio fue el que se tomó como representativo de la muestra.

El porcentaje de carbonatos minerales se expresa a partir de la fórmula siguiente:

$$\% \text{CaCO}_3 = 100 \times \left(\frac{V \times P'}{V' \times P} \right)$$

donde:

- V: lectura para la muestra
- V': lectura para el CaCO₃ patrón
- P: peso seco en gramos del sedimento
- P': peso en gramos de CaCO₃ patrón



Figura 3.7. Fotografía del calcímetro Bernard utilizado en la determinación de los carbonatos

3.2.7. Determinación de metales pesados

Para la determinación de los metales pesados se empleó el método 3051A de la USEPA de digestión ácida por microondas para sedimentos, fangos, sólidos y aceites. Este método está diseñado para extracciones tras digestión ácida usando como reactivos ácido nítrico, o alternativamente, ácido nítrico y clorhídrico, de acuerdo al método de la EPA 200.2 y 3050 usando reactores de teflón. Tiene la particularidad de que no disuelve la muestra totalmente, sino que realiza una extracción. Para ello, se empleó un microondas Milestone, Ethos 1600, ubicado en el Servicio Central de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz. Estos reactores están especialmente contruidos para ser usados en hornos microondas, ya que son transparentes a las radiaciones y, además, son químicamente inertes y permiten trabajar a altas presiones y temperaturas. Esto reduce considerablemente el tiempo necesario para la digestión y, al estar cerrados, se evitan las pérdidas de metales volátiles, como el mercurio.

Este análisis se realizó sobre muestras secas a 40°C, disgregadas y luego tamizadas con tamiz de luz de malla de 63 μm . Cada muestra de sedimento, así como los materiales de referencia fueron analizados por duplicado. Asimismo, para la verificación de este método, se emplearon dos materiales de referencia de sedimento marino MESS-3 y PACS-2 (secados previamente a 40°C) certificados por la Nacional Research Council of Canadá y procedentes respectivamente del mar de Beaufort y del puerto d'Esquimalt (Colombie-Britanique). Estas muestras se suministran envasadas y previamente secas, tamizadas a través de un tamiz de 125 μm de diámetro de poro, mezcladas y

embotelladas siguiendo las recomendaciones del Center for Mineral and Energy Technology de Ottawa (Canadá).

Los valores certificados de los materiales de referencia están basados en los resultados determinados al menos por dos métodos de análisis independientes y con límites de confianza de 95%. En la Tabla 3.2, se muestra la composición de metales de los materiales de referencia.

Tabla 3.2. *Composición en metales de los materiales de referencia utilizados.*

Metales	MESS-3	PACS-2
Al (g/100g)	$8,59 \pm 0,23$	$6,62 \pm 0,32$
Fe (g/100g)	$4,34 \pm 0,11$	$4,09 \pm 0,06$
Mn (mg/kg)	324 ± 12	440 ± 19
Cr (mg/kg)	105 ± 4	$90,7 \pm 4,6$
Cu (mg/kg)	$33,9 \pm 1,6$	310 ± 12
Ni (mg/kg)	$46,9 \pm 2,2$	$39,5 \pm 2,3$
Pb (mg/kg)	$21,1 \pm 0,7$	183 ± 8
Zn (mg/kg)	159 ± 8	364 ± 23
Cd (mg/kg)	$0,24 \pm 0,01$	$2,11 \pm 0,15$
Hg (mg/kg)	$0,091 \pm 0,009$	$3,04 \pm 0,20$

Para la realización de la digestión ácida, se pesaron aproximadamente 0,25 g de sedimento en una balanza analítica, tanto de las muestras de referencia como de las muestras problema, y se vertieron en el vaso de microondas. Previamente a la digestión se realizó la eliminación de la materia orgánica añadiendo 2 ml de peróxido de hidrógeno y dejando reaccionar unos minutos. A continuación se añadieron los siguientes ácidos: 9 ml de ácido nítrico suprapuro y 3 ml de ácido clorhídrico al 37% suprapuro.

El microondas dispone de 8 vasos, por lo que cuando se completa la serie, se le añade un imán de agitación a cada uno que ayuda a tener una temperatura homogénea durante la digestión, acoplándose en los puestos del microondas y programando las condiciones de extracción. Hay que tener la precaución de secar cualquier gota de agua que pueda haber quedado en la superficie exterior de cada vaso, así como en las tapaderas con la

finalidad de que no estallen con las radiaciones microondas. Las condiciones de extracción seleccionadas fueron: 10 minutos a $180 \pm 2^{\circ}\text{C}$, con una potencia de 400 Watios, otros 8 minutos a 600 Watios (la máxima potencia alcanzada), 6 minutos a 400 Watios y 4 minutos a 250 Watios, con una velocidad de agitación del 45%.

El equipo utilizado dispone de un termopar que se introduce en uno de los vasos para controlar la temperatura, la cual se puede visualizar en cada momento en la pantalla del PC al que va conectado. En caso de que no alcanzase la temperatura adecuada o hubiese cualquier otra anomalía se registrará en la pantalla y se desecharía la serie de muestra que está en el microondas. Así, la capacidad de controlar la reacción se considera una ventaja y asegura una total digestión de las muestras. Una vez que la muestra se haya enfriado, se abre el microondas y se retiran los vasos. El contenido de los mismos se filtra usando filtros Whatman de 9,0 cm de diámetro y ayudado de un embudo de vidrio, sobre matraces aforados tipo A de 50 ml, asegurándose de que se realicen una buena recogida y enjuague del vaso al menos cinco veces. La muestra se enrasa con agua destilada (Mili-Q).

La limpieza del material utilizado es fundamental, por lo cual se deben dejar 12 horas tanto los vasos del microondas como todo el material de vidrio utilizado sumergido en una disolución de nítrico y clorhídrico 1 M, previamente lavados con escobilla, sin utilizar detergente que pueda contaminarlo. Paralelamente se realizó un blanco (duplicado) con los reactivos utilizados, para comprobar que no había trazas de metales que pudieran contaminar las muestras. Los metales determinados, así como la técnica analítica utilizada están representados en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Métodos analíticos empleados en la determinación de los metales en sedimentos.

Metales	Técnica analítica de medida	Límite de detección (mg/kg)
Aluminio	ICP-AES. Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente	60
Hierro	ICP-AES. Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente	30
Manganeso	ICP-MS. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente	0,500
Cromo	ICP-MS. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente	0,500
Cobre	ICP-MS. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente	0,300
Níquel	ICP-MS. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente	0,200
Plomo	ICP-MS. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente	0,030
Zinc	ICP-MS. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente	0,500
Cadmio	ICP-MS. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente	0,010
Mercurio	ICP-MS. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente	0,100

3.3. DESCONTAMINACIÓN DE SEDIMENTOS MEDIANTE LA EXTRACCIÓN DE METALES PESADOS

Para la descontaminación de sedimentos mediante la extracción de metales pesados se empleó un procedimiento de extracción simple según la metodología propuesta por Oudghiri y colaboradores (2011), tal y como se muestra en la Figura 3.8.

El método empleado implicó la evaluación del proceso de extracción de metales mediante el uso de dos agentes quelantes, EDTA 0,3 M a pH (3,8 y 8) y el citrato de sodio (1M). Para ello, se pusieron en contacto 5 g de sedimento contaminado seco y tamizado a 2 mm con 50 ml de solución extractante y se ajustó el pH utilizando pequeñas cantidades de HCl (1M) o NaOH (1M). Las muestras se agitan a 60 r.p.m, a temperatura ambiente, durante 24 horas. Después se centrifugan 15 minutos a 4000 r.p.m. y se filtran con filtros de membrana con un tamaño nominal de poro de 0,45µm. Los metales pesados se determinaron mediante el uso de Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) o Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Asimismo, para la verificación de este método, se emplearon dos materiales de referencia de sedimento marino MESS-3 y PACS-2 (secados previamente a 40°C) certificados por el *Nacional Research Council of*

Canadá y procedentes respectivamente del mar de Beaufort y del puerto d'Esquimalt (*Columbia-Británica*).

Finalmente, los sedimentos procesados se lavaron con agua destilada para eliminar los residuos de los agentes quelantes de la extracción y se secaron durante una hora a 105°C y luego se analizan mediante los análisis termogravimétricos (Figura 3.8).

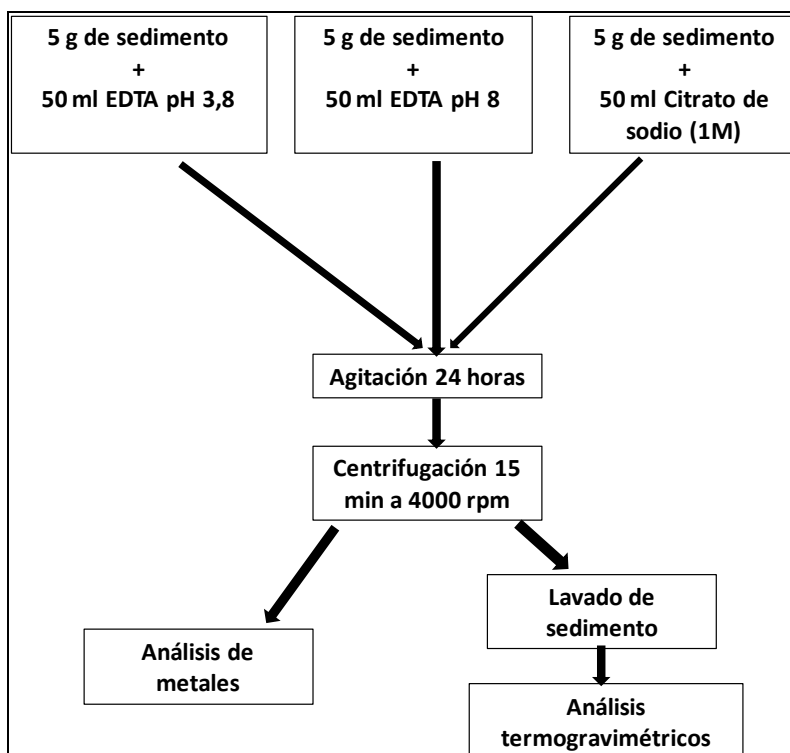


Figura 3.8. Esquema del protocolo seguido para la extracción de metales en sedimentos contaminados.

3.4. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

3.4.1. Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico (denominado comúnmente con sus siglas en inglés: TGA) es una técnica muy utilizada para el estudio de sistemas sólido-gas. La mayor parte de los cambios físicos, químicos o fisico-químicos que puede sufrir un sólido durante un programa de temperatura controlada y en una atmósfera definida van asociados a variaciones de masa de la muestra, así pues cuantificando estas variaciones de masa se pueden analizar los cambios producidos en el sólido.

3.4.1.1. Caracterización del equipo

El instrumento que se ha utilizado en este estudio es un analizador STA 6000 Perkin Elmer, ubicado en la Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales de la Universidad de Cádiz perteneciente al Departamento Tecnologías del Medio Ambiente, tal y como se presenta en la Figura 3.9, es una termobalanza que ofrece la posibilidad de obtener simultáneamente resultados de análisis termogravimétrico (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Las partes principales que constituyen el sistema analizador STA 6000 son:

- **Balanza de diseño vertical**, está aislada y protegida de la zona del horno por una gruesa pared, de acero inoxidable y capaz de detectar cambios de masa de 0,1 μg con una capacidad máxima de 1500 mg. Asimismo está protegida por el gas de purga que debe circular por su interior.
- **El horno** de alúmina y filamento de Kanthal, programable en un rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta a 1.000°C, con velocidad de calentamiento desde 0,1°C/min hasta 100°C/min. Asimismo, es resistente a la corrosión permitiendo el empleo de gases de purga tanto inertes como reactivos, es de pequeño tamaño lo que favorece el control exacto de su temperatura, reduce al mínimo el tiempo que el gas emplea en estabilizar la atmósfera de trabajo y permite tiempos cortos para enfriar hasta temperatura ambiente.

- **Sensor SaTurnA**, tal y como se presenta en la Figura 3.8, está compuesto por un soporte porta cápsulas y el anillo de referencia, ambos fabricados de platino puro para máxima resistencia a la corrosión.
- **Controladores de flujo másico** para un óptimo control de la atmósfera de trabajo y una mayor precisión del análisis realizado. Programables desde el método de trabajo monitoriza y controla el flujo del gas de purga. Permite asimismo el cambio automático de gases, por ejemplo el cambio de gas inerte (nitrógeno) a oxidante (aire sintético) para un cambio de atmósfera de la muestra. El gas entra precalentado en el horno.

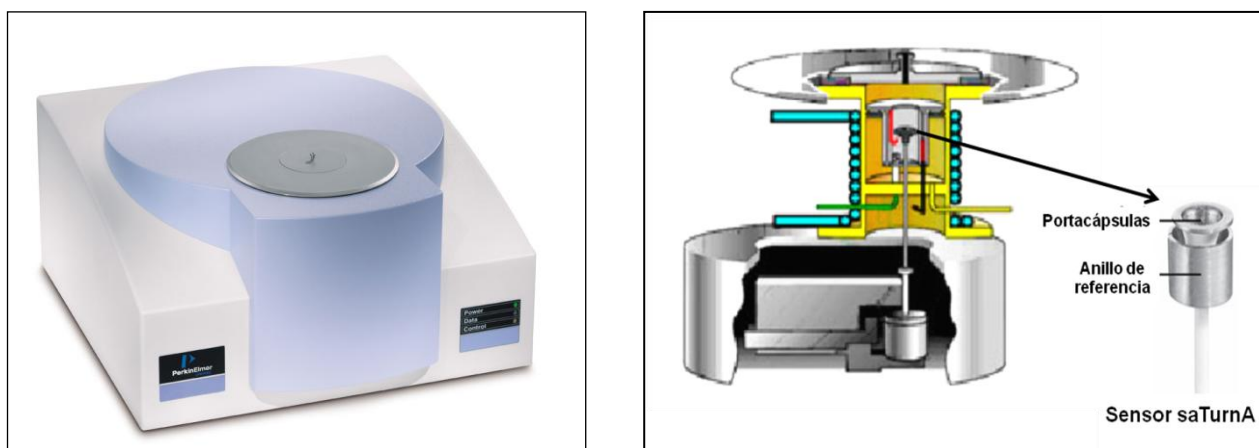


Figura 3.9. Analizador STA 6000 Perkin Elmer y vista de una sección del aparato.

3.4.1.2. Software de control del instrumento STA 6000

El software de control del analizador se llama PyrisTM Manager, y permite visualizar todos los parámetros de la curva presentada en pantalla en tiempo real durante el seguimiento del análisis, incluyendo la monitorización a tiempo real del experimento.

3.4.1.3. Calibración del equipo

La calibración en peso permite calibrar el eje de las ordenadas de la TGA usando un patrón peso de 55,99 mg (Calibracion Reference Weight P/N N520-0042, Material lot 91101 GB, Weight 55,99 mg).

El flujo de calor se calibra comparando el área de la curva de fusión experimental del indio con la entalpía de fusión del indio, perfectamente conocida (28,45 J/g). Para ello, se utiliza una cantidad conocida de indio (20 mg), en una cápsula de cerámica alúmina, midiéndose su calor de fusión.

La temperatura se calibra mediante una cápsula que contiene indio (20 mg) y plata (8 mg), midiéndose el calor y la temperatura de fusión para cada uno de ellos (indio 156,60°C y plata 960,85°C).

3.4.1.4. Presentación y tratamiento de resultados

El resultado de un análisis termogravimétrico se suele presentar en forma de gráfica conocida como termograma o curva termogravimétrica. En ella se presenta el peso en el eje y (en valor absoluto o en porcentaje) frente a la temperatura o al tiempo en el eje x. Al mismo tiempo se suele representar la curva DTG, que es la primera derivada de la curva TG frente al tiempo (%/min ó mg/min) o a la temperatura (%/°C ó mg/°C), es decir la velocidad de pérdida o ganancia de peso. La gráfica DTG ayuda a identificar con mayor claridad las temperaturas inicial y final de los procesos, además permite detectar la presencia de procesos solapados. Un parámetro importante en las curvas DTG es la temperatura del máximo que es la temperatura de máxima velocidad de reacción, o de máxima velocidad del proceso en general.

La Figura 3.10 muestra el termograma que se ha obtenido con el incremento de temperatura del oxalato cálcico monohidratado puro ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a una velocidad de 10°C/min y con atmósfera de nitrógeno (25 ml/min). Las regiones horizontales perfectamente definidas corresponden a los intervalos de temperatura en los que los compuestos de calcio son estables. Para cada etapa de pérdida de peso se representa el porcentaje de pérdida de peso junto con el producto al que corresponde tal y como se presenta en la Tabla 3.4.

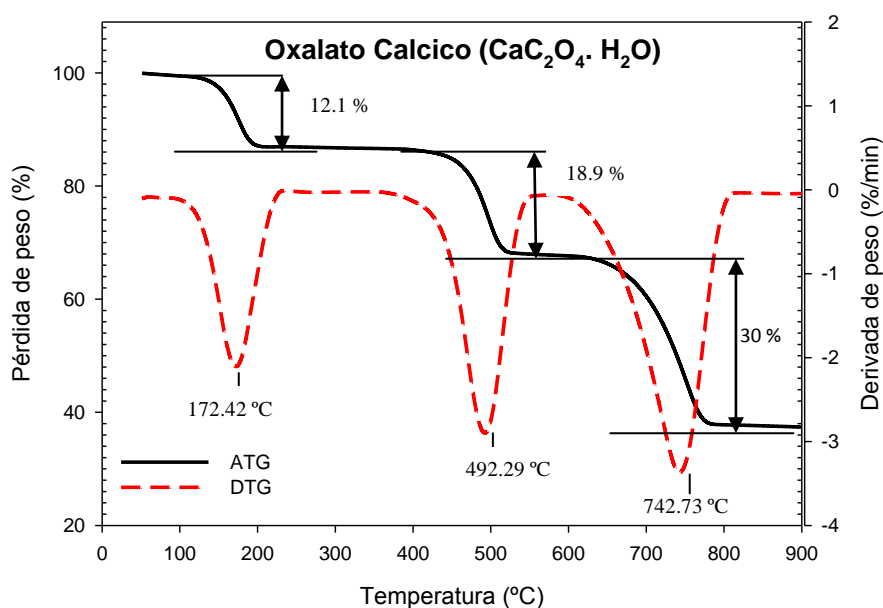


Figura 3.10. Curvas de ATG y DTG de la descomposición de oxalato cálcico monohidratado.

Tabla 3.4. Resultados de la descomposición térmica de oxalato cálcico monohidratado.

Región	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{max} (°C)	ΔW (%)	Proceso
1	100	176,46	172,42	12,1	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	400	550	492,29	18,9	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO} \uparrow$
3	600	800	742,73	30	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$

3.4.1.5. Factores que influyen sobre los resultados termogravimétricos

1) Influencia de la velocidad de calentamiento

La dependencia entre los resultados termogravimétricos y la velocidad de calentamiento ha sido estudiada por numerosos investigadores (Raman *et al.*, 1981, Maiti *et al.*, 2007; Zhan *et al.*, 2007, Wang *et al.*, 2008). Para una reacción en la que “T_i” es la temperatura de comienzo de la descomposición y “T_f” la temperatura en la que finaliza, se cumple siempre:

$$(T_f - T_i)_1 < (T_f - T_i)_2$$

Donde los subíndices 1 y 2 indican las velocidades de calentamiento menor y mayor.

Existen diversos argumentos para explicar estos desplazamientos. Algunos autores consideran que pueden deberse a cambios en el mecanismo de reacción al aumentar la velocidad de calentamiento. Por otra parte, una mala transmisión de calor del horno a la muestra podría provocar diferencias progresivamente más importantes al aumentar la velocidad de calentamiento, entre la temperatura nominal y la real de la muestra. Sin embargo, el desplazamiento observado puede ser también explicado por forma matemática a través de cuestiones cinéticas, que pueden proporcionar un desplazamiento de las curvas a temperaturas mayores conforme aumenta la velocidad de reacción (Kissinger, 1957) con las mismas constantes cinéticas.

Para poder determinar la influencia de velocidad de calentamiento en la descomposición térmica, se realizaron ensayos termogravimétricos sobre muestras de sedimento y de oxalato cálcico. Para ello se emplearon 10 mg de masa y modificando la velocidad de calentamiento entre 10, 20 y 40°C/min y con atmosfera de nitrógeno (25 ml/min), tal y como se presentan en las Figuras 3.11 y 3.12.

Como se puede observar, al aumentar la velocidad de calentamiento los picos (de la curva DTG) se desplazan a la derecha. Por ejemplo las curvas de ATG que presentan menores velocidades de calentamiento evolucionan por debajo del resto. Así mismo, se observa los mayores picos en el DTG cuando la velocidad de calentamiento aumenta. Esto se produce porque la temperatura que se registra en el termograma es la temperatura del horno. Sin embargo, cuando la velocidad de calentamiento es mayor, la temperatura real de la muestra es menor que la temperatura del horno debido a la inercia térmica del sedimento y del oxalato cálcico. Es por ello por lo que parece que las reacciones de descomposición se producen a mayor temperatura.

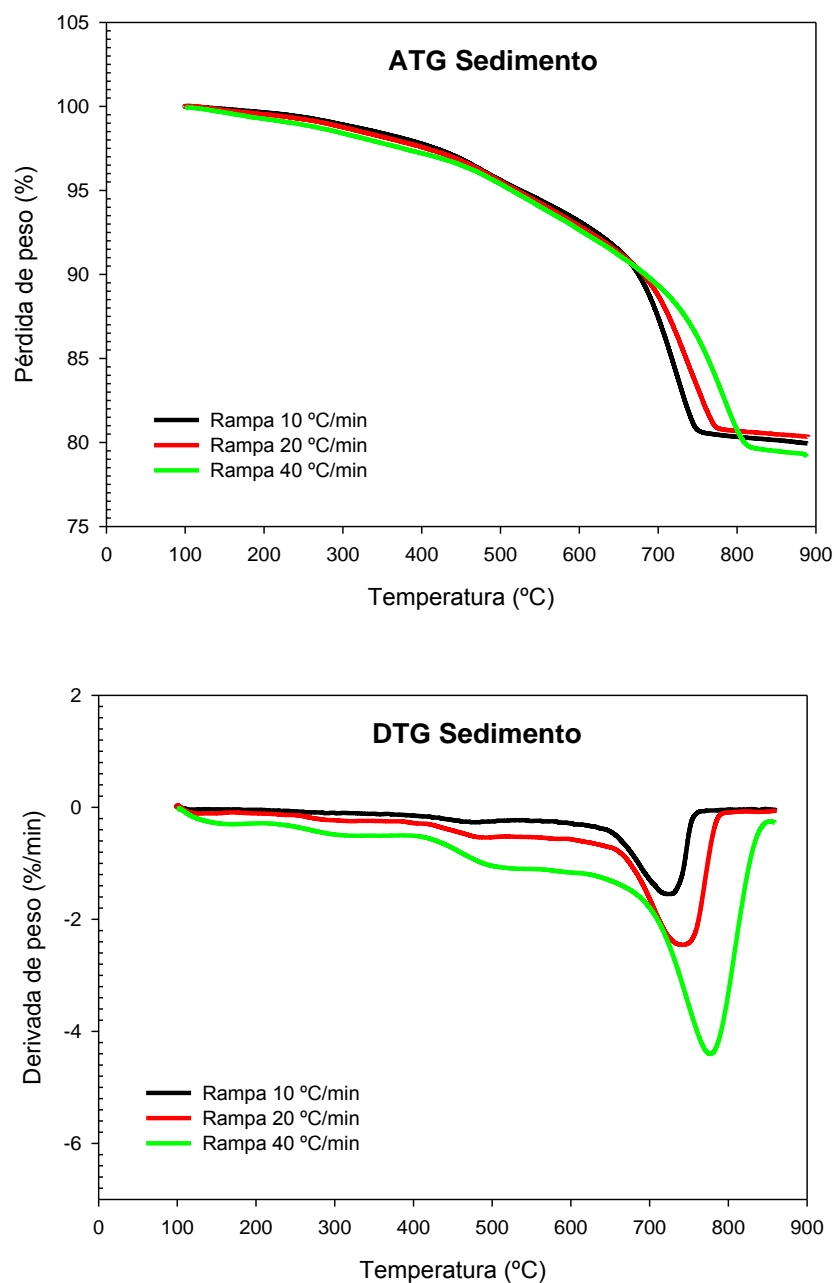


Figura 3.11. Curvas ATG y DTG para ensayos de pirólisis de sedimento con variación de velocidad de calentamiento (10°C/min: negro; 20°C/min: rojo; 40°C/min: verde).

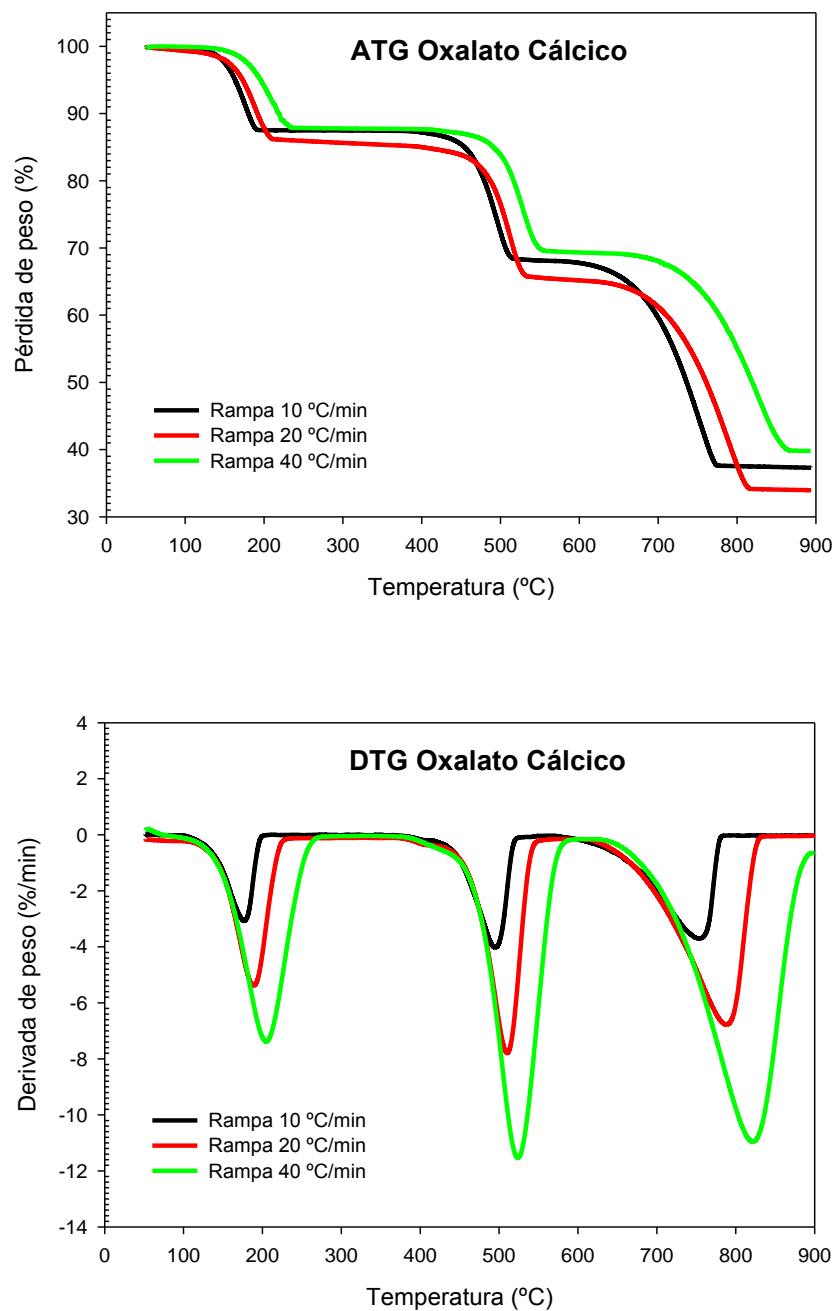


Figura 3.12. Curvas ATG y DTG para ensayos de pirólisis de oxalato cálcico con variación de velocidad de calentamiento (10°C/min: negro; 20°C/min: rojo; 40°C/min: verde).

2) Influencia de la cantidad de muestra

La cantidad de muestra afecta en cuanto a que, si es grande, no permite a las partículas interiores calentarse a la temperatura programada, y los gases desprendidos en esta zona no son convenientemente arrastrados, variando las condiciones de la degradación térmica. El tamaño de partícula influye en una forma similar. El calor producido (o

absorbido) en la descomposición también puede afectar, pues puede variar la temperatura de alguna zona de la muestra.

Para estudiar el efecto de la cantidad de la muestra, llevamos a cabo ensayos sobre el sedimento con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno (25 ml/min) y modificando la masa de la muestra, tal y como se muestran en la Figura 3.13.

Como se puede observar al incrementar la masa de sedimento, los picos de la curva DTG se desplazan a la derecha. A mayor cantidad de masa, debido a la inercia térmica, la temperatura real de la muestra es menor que la que detecta el horno, por lo que las reacciones quedan retardadas. De hecho, cuando la cantidad de muestra de sedimento es mayor (25,7 mg) se siguen produciendo procesos de degradación al final del ensayo, mientras que, para muestra de 17,5 mg, la curva DTG a altas temperaturas es prácticamente nula porque el sedimento se ha degradado en su totalidad.

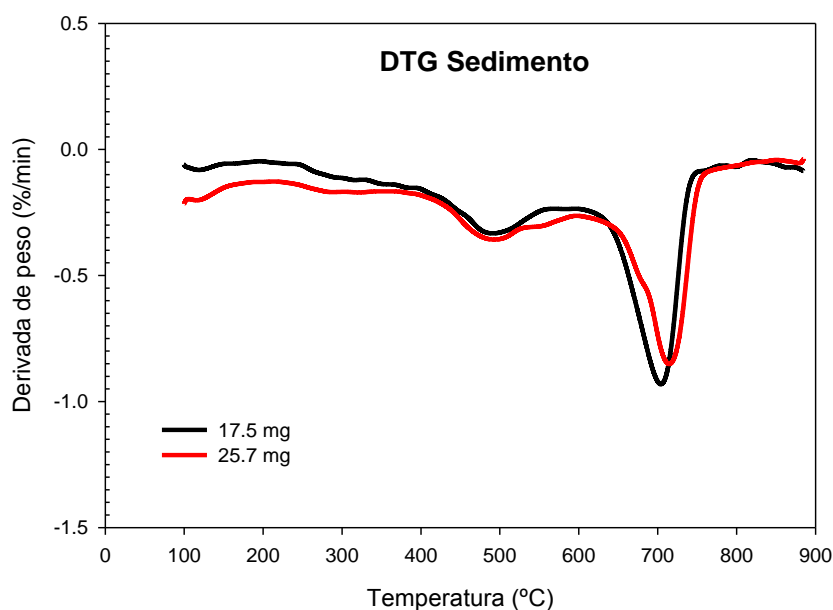


Figura 3.13. Curvas DTG para ensayos de pirólisis de sedimento con variación de la cantidad de masa (17,5 mg: negro; 25,7 mg: rojo).

3) Crisol

El material del crisol con que se realizan los experimentos va a influir en los resultados debido a la diferente conductividad térmica de cada material, así los más utilizados son

alúmina, aluminio y platino. En nuestro estudio se ha utilizado crisoles de alúmina (Al_2O_3).

4) Efecto de la atmósfera

En termogravimetría la muestra es rodeada con una corriente de gas inerte o a una atmósfera oxidativa, cuyo fin es tanto propiciar el proceso de degradación como arrastrar los gases generados. Un caudal demasiado alto puede perturbar el mecanismo de la balanza, mientras que uno bajo no arrastrará los gases producidos ni los posibles gases de reacción. Por lo cual, un caudal cerca de 10-30 ml/min es lo más frecuente.

3.4.1.6. Condiciones Experimentales

1) Preparación de las muestras

Antes de aplicar el análisis termogravimétrico sobre las muestras de sedimento, se ha seguido un pretratamiento de los mismos, según el “protocolo de lavado” de Rodríguez Barroso y colaboradores (2006, 2008), y que fue desarrollado para sedimentos adyacentes a vertidos antropogénicos, similares a los del presente trabajo.

Este tratamiento parte del sedimento húmedo y tiene la finalidad de acondicionar las muestras para dejarlas en las mejores condiciones antes de someterlas al análisis termogravimétrico. Los pasos seguidos el pretratamiento se recogen a continuación:

1. Se toman, aproximadamente 5 g de sedimento húmedo (puede ser recién cogido), se centrifuga a unas 3.000 rpm en un tubo de vidrio (capacidad aproximada de 12 ml), durante 3 minutos, con el fin de retirar el agua que contiene.
2. Se extrae el sobrenadante de agua.
3. Se añaden 8 ml de agua destilada (Mili-Q) y agitar en un agitator durante 15 minutos.
4. Volver a centrifugar en las mismas condiciones (3.000 rpm durante 3 minutos).
5. Extraer el sobrenadante.
6. Secado del sedimento proveniente de la centrifugación a 100°C durante 1 hora.
7. Atemperar en un desecador hasta peso constante unos 30 minutos, y a continuación disgregar el sedimento.

2) Protocolo de ensayos termogravimétricos

Una vez estudiados todos los factores que influyen sobre los resultados termogravimétricos (velocidad de calentamiento, cantidad de muestra, crisol y atmósfera) y con el fin de conseguir los objetivos establecidos, se han realizado ensayos termogravimétricos de la pirolisis y combustión para las muestras de sedimento seco. A continuación se explican las condiciones experimentales en función de la atmósfera empleada:

- **Ensayos de Pirólisis**

Temperatura inicial: 100°C

Temperatura final: 950°C

Cantidad de muestra: 10-15 mg

Velocidad de calentamiento: 10°C/min

Atmósfera: nitrógeno (3 bar)

Caudal de gas: 25 ml/ min

- **Ensayos de Combustión**

Temperatura inicial: 100°C

Temperatura final: 950°C

Cantidad de muestra: 10-15 mg

Velocidad de calentamiento: 10°C/min

Atmósfera: aire sintético (3 bar)

Caudal de gas: 25 ml/ min

3.4.2. Espectroscopia infrarroja

3.4.2.1. Principio general

La espectroscopia infrarroja (IR) es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética infrarroja y la materia. El principio fundamental se basa en que al interactuar la radiación infrarroja con una molécula, la energía incidente a una frecuencia específica se absorbe cuando coinciden con la frecuencia de vibración de un movimiento molecular específico, produciendo vibración en los enlaces químicos de la materia, generando un cambio neto en el momento dipolar intrínseco de la molécula.

Los átomos dentro de una molécula están en constante movimiento unos respecto a otros, vibrando en torno a los enlaces que los unen a frecuencias constantes y específicas, conocidas como estados de vibración. Hay dos clases de vibraciones moleculares, la de tensión y la de flexión. En una vibración de tensión hay un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos, existen dos tipos: asimétrica y simétrica. Mientras que en las vibraciones de flexión se presenta un cambio en el ángulo entre dos enlaces, hay cuatro tipos: Tijereteo, Torsión, Balanceo y Aleteo.

La frecuencia de vibración y de flexión de un enlace está determinada principalmente por la masa de los átomos que participan en él y por la fuerza del enlace. Mientras más pequeña sea la masa del átomo, mayores serán las frecuencias vibracionales.

Los enlaces que caracterizan los grupos funcionales tienen frecuencias específicas a las cuales absorben bandas de absorción características en la región infrarroja del espectro.

Esto genera un espectro de absorción característico para una molécula dada, como si fuera una huella digital que revela información detallada acerca de la estructura y composición de una muestra, ya que no existen dos compuestos que absorban exactamente en la misma forma (Arvanitoyannis et al., 2005). Por consiguiente, la absorción en la región infrarroja se puede usar para identificar los tipos de grupos funcionales presentes en una molécula (Peter Larkin, 2011).

3.4.2.2. Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

El primer espectrofotómetro FTIR comercial estuvo disponible a finales de los 60. Actualmente, debido al rápido desarrollo comercial y la amplia investigación, la espectroscopia FTIR es considerada como una de las técnicas más potentes para el análisis químico. Debido a su simplicidad, sensibilidad, versatilidad y rapidez de análisis.

El diagrama esquemático de un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se presenta en la Figura 3.14. Los principales componentes son la fuente infrarroja, un interferómetro (divisor de haces y espejos reflectantes), el detector y el láser de He-Ne.

En el espectrofotómetro FTIR, la fuente emite luz en la región de IR, ésta se dirige con un espejo hacia el divisor de haz, donde se divide en dos, la mitad del rayo pasa por un espejo fijo y la otra mitad se refleja sobre un espejo móvil que es capaz de moverse a lo largo del eje, desde y hacia el divisor de haz.

Estos dos haces de luz interfieren en el divisor después en su viaje de vuelta al ser reflejados sobre otros dos espejos. Cuando las haces son recombinados se obtiene un modelo de interferencia, dependiendo de la diferencia de la trayectoria óptica, la cual es creada por el movimiento del espejo móvil. De esta forma se obtiene la denominada figura de interferencia, que permitirá medir pequeñas variaciones en cada uno de los caminos seguidos por los haces.

La intensidad resultante de la superposición de los dos haces es medida como función del desfase del espejo móvil en su desplazamiento respecto la posición intermedia. El gráfico resultante se denomina interferograma de la fuente.

El interferograma es una señal muy compleja que muestra la media de la intensidad de energía contra todas las frecuencias de la luz transmitidas simultáneamente por la muestra en función del tiempo. La interpretación o resolución del interferograma se realiza matemáticamente utilizando la transformación de Fourier.

El análisis de Fourier es un tratamiento matemático en el cual una curva dada (interferograma) se descompone en una suma de términos seno-coseno llamada serie de Fourier. Este cálculo se realiza gracias a un programa del ordenador para obtener el espectro en el dominio de la frecuencia o espectro convencional absorbancia (o T) frente al número de onda.

Esta técnica tiene varias ventajas específicas sobre los métodos dispersantes convencionales. En primer lugar, los haces ópticos son de buena intensidad. Por otro lado, en la exploración se detectan simultáneamente todas las longitudes de onda y el FTIR logra la misma relación espectral señal-ruido de un espectrómetro dispersante en menos de 1 segundo. Otras ventajas, incluyendo rápido tiempo de exploración, alta resolución, alta exactitud en el número de onda, gran intervalo de exploración y alta sensibilidad.

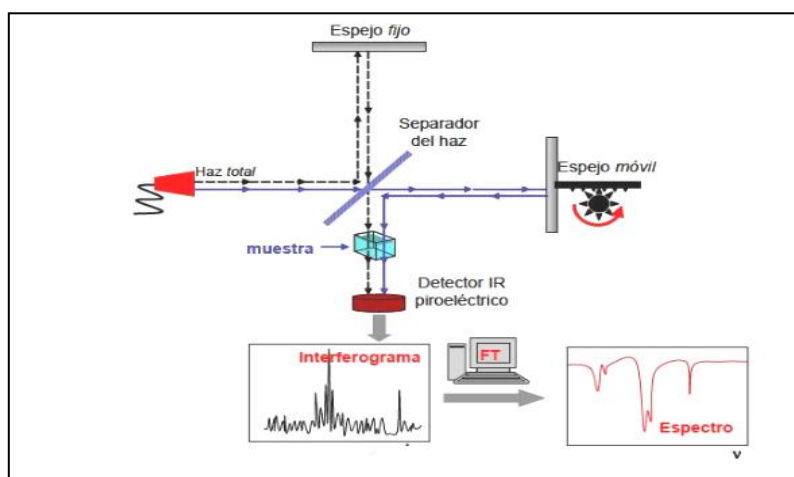


Figura 3.14. Esquema del sistema óptico de un espectrofotómetro FTIR.

3.4.2.3. Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

El principio de esta medida se basa en el fenómeno de la reflexión total interna y la transmisión de la luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción. Cuando un haz de infrarrojo viaja de un medio de índice de refracción muy alto (SeZn o diamante) a un medio de índice de refracción bajo (muestra), una cierta cantidad de la luz es reflejada de nuevo en el medio de bajo índice de refracción, en un ángulo de incidencia particular, casi la totalidad de las ondas de luz se reflejan de vuelta y se

puede registrar el espectro de la muestra, este fenómeno se llama reflexión interna total (Ver Figura 3.15).

En esta condición, una cierta cantidad de la energía de la luz se escapa del cristal y se extiende una pequeña distancia (0,1-5 μm) más allá de la superficie en forma de ondas, a esta onda invisible se le llama onda evanescente. La intensidad de la luz reflejada se reduce o atenúa en este punto, este fenómeno se llama reflectancia total atenuada, pero el ángulo de la luz incidente y la geometría del cristal facilitan que se produzcan sucesivas reflexiones en sus caras internas. La muestra se aplica sobre el cristal ATR y una cierta cantidad de la radiación IR proveniente de la fuente penetra más allá del cristal y es absorbida por la muestra, esta absorción se traduce en el espectro IR de la muestra.

La técnica FTIR-ATR es muy efectiva para el análisis de sólidos y líquidos, sin importar el espesor de las muestras y sin pretratamiento alguno y produce espectros infrarrojos altamente reproducibles y de buena calidad, sobre todo si existe un buen contacto entre la muestra y el cristal.

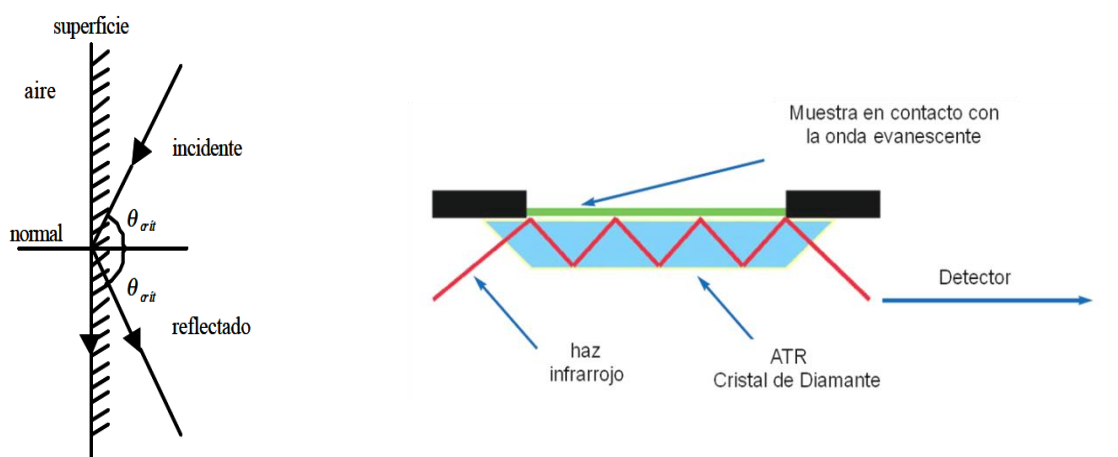


Figura 3.15. Reflexión total interna y cristal de reflexión interna (diamante) utilizando el sistema ATR.

3.4.2.4. Absorción/Transmisión

La pérdida en la intensidad luminosa incidente está relacionada con la concentración de la muestra, por lo que el espectro por transmisión se relaciona con la concentración de la muestra. La transmitancia (T) se calcula como la fracción de radiación transmitida a través de la muestra (I/I_0). La absorbancia (A) se calcula como:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I}$$

La representación de la transmitancia o de la absorbancia como una función de la longitud de onda (λ) o del número de onda (σ), ambos se relacionan entre sí por: $\sigma = (1/\lambda)$, donde λ se expresa en cm o μm y σ en cm^{-1} . Además, este eje se escala de izquierda a derecha de modo disminuyendo.

3.4.2.5. Interpretación de espectros

La Figura 3.16 muestra un cuadro resumen de las frecuencias de absorción de los grupos funcionales más comunes en el infrarrojo medio, entre 4000 y 1300 cm^{-1} (región de frecuencias de grupo) se observan una serie de bandas asignadas a vibraciones de sólo dos átomos de la molécula. En este caso la banda de absorción se asocia únicamente a un grupo funcional y a la estructura molecular completa, aunque hay influencias estructurales que provocan desplazamientos significativos en la frecuencia de la vibración. Esta vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno (C-H, O-H y N-H) o grupos con dobles y triples enlaces aislados. Entre 1300 y 400 cm^{-1} (*fingerprint region*) la asignación a grupos funcionales determinados es más difícil debido a la multiplicidad de bandas, pero es una zona de espectro muy útil para la identificación de compuestos específicos (Keller et al., 1998).

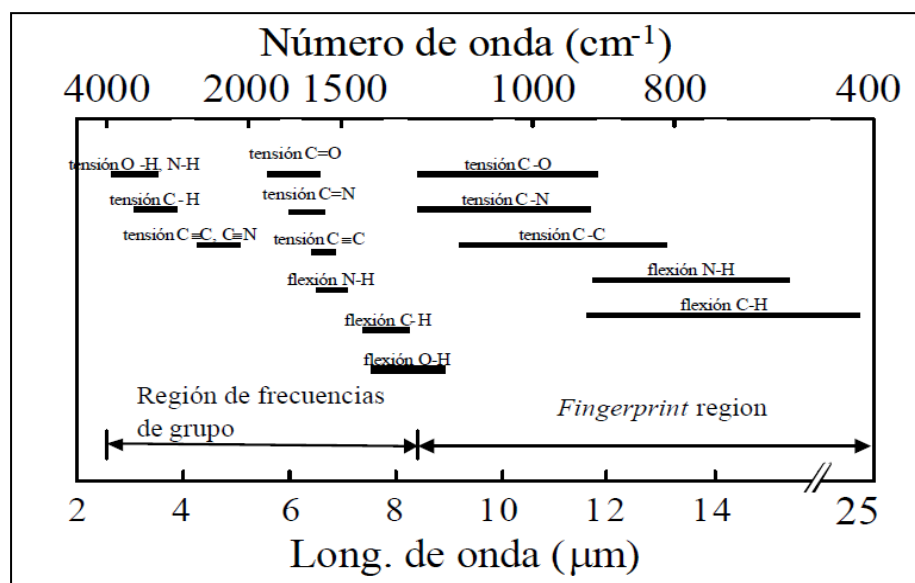


Figura 3.16. Frecuencias de vibración en el infrarrojo (Keller et al., 1998).

3.4.2.6. Condiciones experimentales y obtención de espectros FTIR-ATR

Para obtener los espectros se utilizó un espectrofotómetro por transformada de Fourier (FTIR) marca Perkin Elmer modelo Spectrum™ 100 FTIR, ubicado junto al ATG anteriormente descrito en la Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales de la Universidad de Cádiz, tal y como se presenta en la Figura 3.17. Está constituido con un accesorio universal de reflectancia total atenuada (ATR) dispone de una punta de diamante como ventana en contacto con la muestra, lo que permite medir todo tipo de materiales.

Para la adquisición de datos cuenta con el software Spectrum™ (versión 10.2.0). El procedimiento de adquisición fue el siguiente: antes de las determinaciones se tomó el espectro de referencia o “background” de aire para eliminar la contribución espectral del ambiente, en especial del dióxido de carbono, esto se logra haciendo una lectura con el accesorio de ATR vacío a las mismas condiciones instrumentales de la muestra y el resultado se almacena en la computadora para tomarlo como blanco de referencia. Este tratamiento espectral ayuda a obtener mejores resultados con independencia de las variaciones atmosféricas que se produzcan en el laboratorio. Para obtener los espectros FTIR-ATR sobre las muestras investigadas, se colocó una placa de metal sobre el accesorio ATR para asegurar un buen contacto entre la muestra y el diamante y posteriormente se colocaron 2 gramos de la muestra de sedimento seco y homogenizada aplicando una fuerza de forma constante. Los espectros FTIR-ATR se obtuvieron por triplicado, usando 32 barridos (“scans”) a una resolución de 8 cm^{-1} en el intervalo de $4.000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$. Con estas condiciones se propicia una lectura del espectro con buena resolución de los picos de absorbancia FTIR. Finalmente después de cada determinación, se limpió el accesorio ATR eliminando la porción de muestra con un pañuelo desechable y posteriormente se limpió con un pañuelo húmedo.



Figura 3.17. Spectrum™ 100 FTIR Spectrometer, Perkin Elmer

3.4.3. Análisis Termogravimétrico acoplado a Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (ATG-FTIR)

La Tecnología de Análisis Termogravimétrico acoplada a la Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (ATG-FTIR), es capaz de proporcionar en tiempo real la distribución de productos generados en el proceso, enriqueciendo significativamente la información del mecanismo de descomposición correspondiente.

En los antecedentes bibliográficos (Capítulo 2) se encuentran diversos estudios sobre el empleo de la técnica ATG-FTIR para investigar los productos volátiles de lodos, biomasa y materiales relacionados. Sin embargo, hasta ahora no existe ningún trabajo que estudie la descomposición de sedimentos junto con las emisiones de los productos específicos generados.

3.4.3.1. Condiciones experimentales

Para conectar ambos equipos (STA 6000 y el SpectrumTM 100 FTIR) se utiliza una línea de transferencia caliente (280°C) modelo Perkin Emer TL 8000, tal y como se muestra en la Figura 3.18, dispone de:

1. Una salida de la *STA 6000* y entrada a la celda por la parte superior. Esta interfase transporta los gases hasta una celda de gases por la que pasa el haz infrarrojo.
2. Una salida de la celda por la parte inferior y vuelta al *Modulo de Control* con conexión al filtro, la bomba y el controlador de flujo.

Para un rendimiento óptimo un flujo menor de gas de purga incrementa la concentración de gases producidos (50 mL/min es un valor común). La detección se ve también mejorada añadiendo una mayor cantidad de muestra (10 mg o superior) y utilizando velocidades de calentamiento relativamente elevadas (a partir de 10°C/min).

3.4.3.2. Software de control de ATG-FTIR

El software de adquisición de los datos medidos a través de la celda de gases de la interfase ATG-FTIR se llama TimeBaseTM. Permite ver los espectros de infrarrojo en tiempo real durante la monitorización del análisis e incluye plantillas predefinidas y

personalizables para visualización de los datos de interés en pantalla. Entre ellos se incluyen los perfiles Gram-Schmidt, representaciones en tres dimensiones, representaciones en falso color y los propios espectros de infrarrojo.

3.4.3.3. Protocolo de análisis de ATG-FTIR

Se han realizado ensayos termogravimétricos de la pirolisis y combustión para las muestras de sedimento seco. A continuación se explica el procedimiento experimental para el análisis de ATG-FTIR:

Aproximadamente 10-15 mg de muestra de sedimento seco se colocó en un crisol de alúmina (Al_2O_3) y se calienta a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en un rango de temperatura entre 100 y 950°C , empleando como un gas de purga el nitrógeno para los ensayos de pirolisis y el aire sintético para los ensayos de combustión, con el fin de oxidar los compuestos orgánicos de los sedimentos. El caudal fue de 25 ml/min y con una purga de la balanza de 25 ml/min; esta tasa combinada de 50 ml/min se mantuvo constante a través de la línea de transferencia y celular. El FTIR se ha configurado para recoger continuamente fondo con corrección de espectros en un intervalo de número de onda entre 4.000 y 450 cm^{-1} durante la duración del programa de temperatura con una resolución de 8 cm^{-1} y cuatro acumulaciones por espectro.



Figura 3.18. *Spectrum 100TM conectado con interfase TL 8000 a STA 6000 (ATG-FTIR)*

3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA-AWA-WCPF (1992). American Public Health Association Water Works Association and Water Pollution Control Federation. Standards Methods for the examination of water and wastewater. 18th ed. Washington, DC.

Arvanitoyannis IS, Tsitsika EV, Panagiotaki P. 2005. Implementation of quality control methods (physicochemical, microbiological and sensory) in conjunction with multivariate analysis towards fish authenticity. *Int J Food Sci Tech* 40, 237-263.

ASTM (American Society for testing and Materials) D2974, 1988. Ash content and organic matter content, Philadelphia.

Belkin, H. E., Spark, H. M., 1993. Mercury, arsenic, antimony, and selenium contents of sediment from the Kuskokwim River, USA. *Environmental Geology* 22, 106-111.

Berrow, S.D. (1991). Heavy metals in sediments and shellfish from Cork Harbour, Ireland. *Marine Pollution Bulletin* 22, 467-469.

Blasco, J. 1985. Estudio de las actividades potenciales amonificadora, sulfooxidante y sulfatorreductora en las aguas y sedimentos de la Bahía de Cádiz y su zona de esteros y salinas. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz, 301 pp.

Blasco, J.; Gómez, A.; De Frutos, M. y Establier, R. 1987. Evolución espacial y temporal de la concentración de materia orgánica en los sedimentos de esteros de la Bahía de Cádiz. *Inv. Pesq.* 51(4): 599-617.

Blasco, J.; Sáenz, V.; Gómez-Parra, A. 2000. Heavy metal fluxes at the sediment-water interface of three coastal ecosystems from south-west of the Iberian Peninsula. *The Science of the Total Environment* 247: 189-199.

Bretschko, G.; Leichtfried, M. (1987). The determination of organic matter in river sediments. *Arch. Hydrobiology. Suppl.* 68, 403-417.

Crecelius EA, Bothner MH, Carpenter R., 1975. Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in sediments of Puget Sound. *Environmental Science and Technology*, 9:325-333.

Del Valls, T.A. and Chapman, P.M. 1998. Site-specific sediment quality values for the Gulf of Cádiz (Spain and San Francisco Bay)USA), using the sediment quality triad and multivariate analysis. *Ciencias Marinas* 24 (3), 313 -336.

DIN 38 414-S3. (1985). Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schlamms: determination of the residue on ignition and the loss of ignition from the total dry mass of a sludge. Berlin.

Establier, R.; Blasco, J.; Gómez-Parra, A.; Escolar, D. (1984). Materia orgánica en los sedimentos de la bahía de Cádiz y sus zonas de marismas y salinas. *Investigaciones Pesqueras* 48, 285-301.

Establier, R.; Blasco, J.; Gómez-Parra, A.; Escolar, D. (1984). Materia orgánica en los sedimentos de la bahía de Cádiz y sus zonas de marismas y salinas. *Investigaciones Pesqueras*. 48, 285-301.

Förstner, U. & Wittmann, G.T.W. 1983. Metal Pollution in the aquatic environment. Singer-Verlag, Berlin.

Förstner, U.; Salomons, W. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. I. Assessment of sources and intensities. *Environ. Technol. Lett.* 1, 494-505.

- Gaudette, H.E.; Flight, W.R.; Toner, L. & Folger, D.W. (1974).** An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*. 44 (1), 249-253.
- Giusti, L.; Taylor, A.; (2007).** Natural and anthropogenic contamination of the Fratta-Gorzone river (Veneto, Italy). *Environ. Monit. Assess.* DOI 10.1007/s10661-007-9611-8.
- Goldin, A. (1987).** Resessing the use of loss-on-ignition for estimating organic matter content in noncalcareous soils. *Commun. Soil Science. Plant. Anal.* 18, 1111-1116.
- Gómez, A.; Establier, R.; Blasco, J. 1984.** Distribución de metales pesados en sedimentos superficiales de los caños de alimentación de los esteros de la Bahía de Cádiz. *Inf. Técn. Inv. Pesq.* nº 120.
- González, E. 1995.** Comportamiento del alquilbenceno lineal sulfonato (LAS) en sistemas litorales del golfo de Cádiz. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz. 263 pp.
- Horowitz, A. (1988).** A review of physical and chemical partitioning of inorganic constituents in sediments. In: the role of sediments in the chemistry of aquatic systems. *Proc. Sediment Chemistry Workshop* (Edited by Horowitz A.J: and Bradford W.L.) US Geological Survey 969.
- Jackson, M.L. (1982).** *Análisis Químico de Suelos*, Editorial Omega, S.A. 4ª Edición, Barcelona.
- Keller, R., Mermet, J. M., Otto, M., Widmer, H. M., (Ed). 1998.** *Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- Kissinger, H.E., 1957.** Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal. Chem.* 29: 1702-1706.
- Kralik, M. (1999).** A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments. *Applied Geochemistry* 14: 807-816.
- Krumgalz, B.; Fainshtein, G. (1989).** Trace metals contents in certified reference sediments determined by nitric acid digestion and atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 218, 335-340.
- Loring, D. H. & Rantala, R.T.T. (1992).** Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Marine Chemistry Division, Physical and Chemical Sciences Branch, Dept. of Fisheries and Oceans, Bedford Institute of Oceanography- Dartmouth, N.S. B2Y 4ª 2, Canada.
- Maiti, S.; Purakayastha, S. and Ghosh, B., 2007.** Thermal characterization of mustard straw and stalk in nitrogen at different heating rates, *Fuel*, 86, 1513-1518.
- Mendiguchía Martínez, C. (1999).** Estudios sobre la acumulación de metales pesados en sedimentos de zonas de explotación acuícola de alto valor ecológico. Tesis de licenciatura. Universidad de Cádiz.
- Oudghiri, F., Rodríguez-Barroso, M.R., García Morales, J.L., El Moumni, B., 2011.** Décontamination des sédiments marins pollués en métaux lourds par extraction en milieu complexant. 375-8. DOI:10.5150/cmcm.2011.078.
- Peter Larkin, 2011.** *Infrared and raman spectroscopy : principles and spectral interpretation*. Elsevier.
- Pinto Ganfornina, J.J. (1997).** Distribución de trazas de metales pesados en sedimentos fluviales e interrelación con la composición química de los mismos. Tesis de Licenciatura. Universidad de Cádiz.
- Ponce, M.R. 1996.** Distribución de Zn, Cd, Pb y Cu en sedimentos marinos costeros. Tesis de Licenciatura. Universidad de Cádiz.
- Quiroga, J.M.; González, E.; Forja, J.M.; Sales, D.; Gómez, A. 1992.** Influencia de las mareas en la dispersión del LAS en un sistema litoral de marismas. *Jorn. Com. Esp. Det.*, 23: 377-390.

- Raman, K.P., Walawender, W. P., Fan, L. T., Chang, C. C., 1981.** Mathematical model for the fluid-bed gasification of biomass materials. Application to feedlot manure. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 20, 686-692.
- Rivail da Silva, M.; Lamotte, M.; Donald, O.F.X.; Soriano, E.J.; Robert, M. (1990).** Metal contamination in surface sediments of mangroves, lagoons and southern Bay in Florianapolis Island. *Environmental Technology*, 17, 1035-1046.
- Rodier, J., 1997.** L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8ème édition.
- Rodríguez-Barroso, M.R., Ramírez-del Solar, M., Blanco, E., Quiroga, J.M., García-Morales, J.L., 2006.** Thermal analysis in the evaluation of sediment pollution. *Environmental. Technology* 27, 1001-1009.
- Rodríguez-Barroso, M.R., Ramírez-del Solar, M., Blanco, E., Quiroga, J.M., García-Morales, J.L., 2008.** Qualitative estimation of heavy metals in marine sediment using thermal analysis. *Soil & Sediment Contamination. An International Journal* 17, 107-120.
- Rodríguez-Barroso, MR., García-Morales, JL., Coello Oviedo, MD., Quiroga Alonso, JM., 2010.** An assessment of heavy metal contamination in surface sediment using statistical analysis. *Environ Monit Assess* 163, 489-501.
- Sales, D.; Gómez, A.; Cantero, D. 1983.** Incidence of urban sewage disposal in the salt-ponds areas of the South of the Bay of Cádiz. *Marine Pollution Bulletin*, 14(12): 447-452.
- Salomons, W. & Förster, U., 1984.** *Metals in the Hydrocycle*. Springer, Berlin.
- Szava-Kovats, R.C., 2008.** Grain-size normalisation as a tool to assess contamination in marine sediments: Is the <63 μ m fraction fine enough?. *Mar Pollut Bull* 56, 629-32.
- Tovar Sánchez, A. (2000).** Desarrollo de métodos automatizados para la determinación de micronutrientes: evaluación del impacto ambiental en acuicultura marina intensiva. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz. 402 pp.
- Uriarte, A., Franco, J., Borja, A., Valencia, V. and Castro, R. (1998).** Sediment and heavy metal distribution and transport in a coastal area affected by a submarine outfall in the Basque Country (Northern Spain). *Water Science and Technology*. 37 (6-7), 55-61.
- USEPA, (1981).** Bioassays for toxic and hazardous materials. Training manual. Principles and procedures of aquatic toxicology. EPA report 430/1-81-026.
- USEPA, 1993.** Sediment Quality Criteria for the Protection of Benthic Organisms: Phenanthrene. EPA-822-R-93-014. Office of Water, Washington, DC.
- Wang, G.; Li, W.; Li, B. and Chen, H., 2008.** TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas. *Fuel*, 87, 552-558.
- Welz B, Melcher M, 1984.** Picotrace determination of mercury using the amalgamation technique, *Atomic Spectroscopy*, 5, 37-42.
- Wiesmann, M.; Nehring, K. (1951).** *Agrikulturchemisches Praktikum*. Paul Parey, Berlin.
- Zhang, C.; Jiang, X.; Wei, L. and Wang, H., 2007.** Research on pyrolysis characteristics and kinetics of super fine and conventional pulverized coal, *Energy Conversion and Management* 48, 797-802.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Capítulo 4.1

Rapid screening of estuarine sediments properties using thermogravimetric analysis and attenuated total reflectance (ATR) by Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry

Preselección rápida de las propiedades de los sedimentos de estuarios mediante análisis termogravimétrico y espectrometría infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)**Resumen**

Este estudio evalúa el grado de contaminación de los sedimentos marinos aplicando dos metodologías de análisis: estándar (parámetros físico-químicos) y técnicas instrumentales: termogravimetría (TG) y espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR). La espectroscopia FTIR-ATR demostró ser una herramienta capaz de identificar los compuestos orgánicos e inorgánicos en sedimentos, tales como carbón orgánico, arcillas y los grupos carboxilatos (COO^-) donde pueden unirse los contaminantes metálicos. Los resultados del TG de 14 muestras de sedimentos se correlacionaron con sus equivalentes estándar (materia orgánica (OM), de carbono orgánico (OC), nitrógeno total (TN), arcilla, y carbonato de calcio (CaCO_3)). Los resultados mostraron que las pérdidas de peso para un rango específico de temperaturas para las muestras de sedimentos están linealmente correlacionados con el contenido de OM ($R^2 = 0,92$), OC ($R^2 = 0,82$), TN ($R^2 = 0,96$), contenido de arcilla ($R^2 = 0,87$), y CaCO_3 ($R^2 = 0,90$). Por tanto, cabe concluir que el TG y la espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR) permiten una detección simultánea, rápida y fiable de distintas propiedades de los sedimentos.

Rapid Screening of Estuarine Sediments Properties Using Thermogravimetric Analysis and Attenuated Total Reflectance (ATR) by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry

Abstract

This study evaluates the degree of pollution of marine sediments using two methods: standard (physico-chemical parameters) and instrumental techniques: thermogravimetric analysis (TG) and infrared spectroscopy (ATR-FTIR). ATR-FTIR proved a tool capable of identifying the organic and inorganic compounds in sediments such as organic carbon, clay and carboxylate groups (COO^-) which can bind metal contaminants. TG results of 14 sediment samples were compared with organic matter (OM), organic carbon (OC), total nitrogen (TN), clay, and carbonate (CaCO_3) contents obtained by standard methods. The results showed that weight losses for a specific range of temperatures are closely correlated with the content of OM ($R^2 = 0.92$), OC ($R^2 = 0.82$), TN ($R^2 = 0.96$), clay content ($R^2 = 0.87$), and CaCO_3 ($R^2 = 0.9$) for sediment samples. It is concluded that TG and ATR-FTIR allows a simultaneous, rapid, and reliable screening of sediment properties.

Keywords: Thermogravimetry; Marine sediments; Correlated; Weight losses; Screening

1. Introduction

Coastal and estuarine sediments of industrial areas are the largest repository and potential source of metal pollutants in the marine environment. A wide variety of organic compounds and metals are discharged into estuaries from industrial, agricultural, and urban sources. The pollutants tend to be associated with the fine particles of marine sediments due to the relatively higher surface area and compositional characteristics of the fine particles. Both phyllosilicates and organic matter (OM), which have chemical affinity for trace elements and organic pollutants, are concentrated in the clay and fine clay fractions (Sterckeman et al., 2006).

One of the most challenging environmental issues in pollution incidents is to quickly obtain analytical data in order to evaluate possible mitigation, remedial, and compensatory measures to manage the negative impact on a specific area. Thus, predictive or screening tools are gaining importance because they are able to estimate

the quality or contamination levels of certain environmental scenarios in short periods of time, for example, in environmental monitoring plans for coastal systems, riverbeds, and so on.

In this context, many chemical, biochemical, and physico-chemical methods have been proposed to determine the level of contamination from anthropogenic origin in marine sediments (Blasco et al., 2000; Kelderman et al., 2000; Carrasco et al., 2003; Rodríguez et al., 2010).

Most of these techniques require a huge database. Its establishment, however, is hampered by the need to use different analytical methods. To save expense and time, it would be helpful to have a method that allows the simultaneous screening of basic sediment properties.

Instrumental analysis techniques can be used, such as thermogravimetric (TG) analysis, which has become very successful as a predictive tool and an alternative to characterization of solid substrates using standardized methods, for example in soil science (Geyer et al., 2000; Siewert, 2004) and investigations of compost (Dell'Abate et al., 2000; Marhuenda-Egea et al., 2007) and marine sediments (Lopez-Capel et al., 2006a, 2006b; Han et al., 2007), and has been previously used in our works to characterize sludge samples (Martin et al., 2012). TG provides sensitive, rapid, and reproducible measurements. They are based on measuring the mass change of the sample in a controlled atmosphere as a function of temperature and time. The weight loss associated with a thermal reaction is measured between the inflection points of the TG curve (Karathanasis and Harris, 1994). It is often simpler to interpret and resolve thermal events by plotting the derivative of the TG curve (DTG).

The aim of the present study is to apply the TG technique in the process of monitoring coastal and estuarine sediments. For this purpose, two objectives are considered: (a) the characterization of sediments using normalized methods and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and (b) the use of thermogravimetry as an alternative tool for the simultaneous screening of the physico-chemical analysis.

2. Materials and methods

2.1. Study zone

The Bay of Cadiz is located at the southwestern tip of Europe (W-NW of the province of Cadiz), with a population of 700,000 living around the bay. The main industries

located in this zone are associated with ship construction and boat maintenance activities, aerospace component manufacturing, power generation, and marine transport. All these activities have a negative impact and have led to an increase in the pollution of ecosystems in this zone. Many studies of contaminants in the sediments in this zone (Ligero et al., 2002; Carrasco et al., 2003; Rodríguez-Barroso et al., 2006, 2008) have shown low to moderate contamination levels.

2.2. Sediment collection

The sediments used in this study were collected in 2010 from 2 to 15.2 m depth using a Van Veen grab sampler at 14 stations in Cádiz Bay, including one control station. The locations of sampling sites selected for this study is recorded in Fig. 1 and Table 1.

Seven stations were located in Cádiz port in the zone of industrial activity (S1 to S7); three were positioned in Puerto Real shipyard (S8 to S10); one was located in the inner bay (control sediment, S11); and three were positioned in San Fernando shipyard in the zone directly affected by the port and the industrial pole (S12 to S14). The 14 sediments were air dried at room temperature, sieved with a 2 mm sieve, and then homogenized before analysis.

2.3. Analysis

After drying the sediments in a furnace at 60°C for 24 h to constant weight, four chemical parameters were determined: OM, organic carbon (OC), total nitrogen (TN), and carbonate (CaCO_3). Organic matter content (%OM) was evaluated by calcination for 2 h at 550°C (DIN 38 414-S3). Organic carbon (%OC) was determined by mineralization of the organic matter to CO_2 : 0.2–0.5 g of sediment was oxidized with potassium dichromate (Gaudette et al., 1974). Total nitrogen (%TN) was determined according to the standard methods (APHA, 1992) after an acid digestion using a digestion unit (Bloc-Digest 6P 4000629). Carbonate (% CaCO_3) was determined using a Bernard calcimeter by the acid leaching method (Wiesmann et al., 1951). Granulometric analyses of sediments were carried out by wet sieving of the 63 μm particle size fraction (Rodier, 1997).

2.4. Infrared analysis (ATR-FTIR)

Attenuated total reflectance ATR-FTIR spectra were measured on a Perkin Elmer Spectrum 100. Sediment samples (< 2 mm) were placed onto the ATR accessory and a

constant force was applied using an integrated torque press. Then, ATR-FTIR spectra were scanned from 4000 to 650 cm^{-1} by averaging 32 scans at a resolution of 8 cm^{-1} . The spectrum is obtained with respect to a background and under the same measurement conditions.

2.5. Thermogravimetric (TG) analysis

TG analysis was carried out using a Perkin Elmer STA 6000 simultaneous thermal analyser. The temperature at which weight loss reactions occur in TG instruments is calibrated by measurement of the melting transition temperature of standard reference materials, typically pure metals (e.g., indium, 156.6 °C, or silver, 960.85 °C).

For these experiments, sediments were analysed after carrying out the pretreatment recommended by Rodríguez-Barroso et al. (2006, 2008) to eliminate the chloride interference before the TG analysis. The pretreatment consisted in prewashing the samples with distilled water under stirring and centrifugation to remove the supernatant. These samples were dried for 1 h at 105 °C and ground before the TG analysis.

In the present study, approximately 10 mg of sediment sample (< 2 mm) was placed in a ceramic (alumina, Al_2O_3) crucible and heated at 100°C for 1 min and then heated again from 100 to 900°C at a constant heating rate of 10°C min^{-1} . The measurement cell was continuously purged with a nitrogen atmosphere at a flow rate of 25 mL min^{-1} , and the percentage mass loss was calculated according to the equation below:

$$\text{Weight loss (\%)} = \left(\frac{m_i - m_a}{m_i} \right) \times 100$$

where m_i is the initial mass (mg) and m_a is the actual mass (mg).

2.6. Software analysis

Linear regression and a Pearson matrix were applied to the results obtained in order to determine the correlations between chemical and thermal parameters, using the software STATISTICA 6.0©. For the treatment of TG and infrared analysis curves, Perkin-Elmer Pyris™, Spectrum, and SigmaPlot 10.0 software packages were used.

3. Results and Discussion

3.1. Granulometric analysis

With granulometric analysis it is possible to establish the risk levels of contamination in sediment. Numerous authors have acknowledged grain size to be one of the most significant factors in the capacity to retain trace elements: finer fractions have greater capacity to adsorb the metal contaminants and organometallic compounds on their surfaces (Horowitz and Elrick 1987; Szava- Kovats 2008). Additionally, higher contamination concentrations are often associated with sediments with higher OM content (Jenne et al., 1980; Donard et al., 2001).

The results of the granulometric analysis (Table 1) show that despite certain granulometric variability of the samples, most stations were dominated by fine particles ranging between 57 and 99% from station 1 to 14, except for the control sediment (sample S11), which presented higher contents of sand-sized (fraction $> 63 \mu\text{m}$) particles (65%).

Table 1. Locations of sampling stations and mean values of the variables analysed.

Stations	Coordinates		Grain size		OM (%)	OC (%)	TN (%)	OC/TN	CaCO ₃ (%)
	Latitude	Longitude	Fraction (%) $> 63 \mu\text{m}$	Fraction (%) $< 63 \mu\text{m}$					
S1	36°32.491'N	006°16.585'W	16.83	83.17	12.81	1.70	0.15	11.36	30.19
S2	36°32.184'N	006°16.573'W	10.94	89.06	11.57	1.92	0.14	13.74	30.58
S3	36°31.981'N	006° 16.720'W	3.77	96.23	13.05	1.72	0.14	12.31	29.51
S4	36°32.041'N	006° 16.907'W	12.02	87.98	12.37	2.11	0.15	14.05	30.89
S5	36°32.222'N	006° 16.918'W	4.83	95.17	12.69	1.51	0.15	10.07	30.14
S6	36°32.120'N	006° 17.040'W	43.09	56.91	9.45	1.39	0.12	11.55	24.77
S7	36°32.595'N	006° 16.717'W	3.77	96.23	12.90	1.97	0.16	12.32	29.97
S8	36°31.556'N	006° 15.403'W	31.87	68.13	10.69	1.61	0.13	12.38	29.60
S9	36°31.402'N	006° 15.329'W	20.75	79.25	15.00	2.23	0.19	11.72	28.12
S10	36°31.262'N	006° 15.235'W	4.46	95.54	13.76	2.10	0.15	14.02	31.69
S11*	36°30.108'N	006° 14.090'W	65.45	34.55	5.88	0.89	0.09	9.89	26.45
S12	36°30.101'N	006° 11.429'W	10.71	89.29	15.89	2.44	0.19	12.84	25.49
S13	36°29.762'N	006° 10.920'W	0.89	99.11	13.62	2.07	0.16	12.91	30.16
S14	36°29.497'N	006° 10.797'W	5.67	94.33	13.00	1.99	0.15	13.27	21.92

* Control sediment

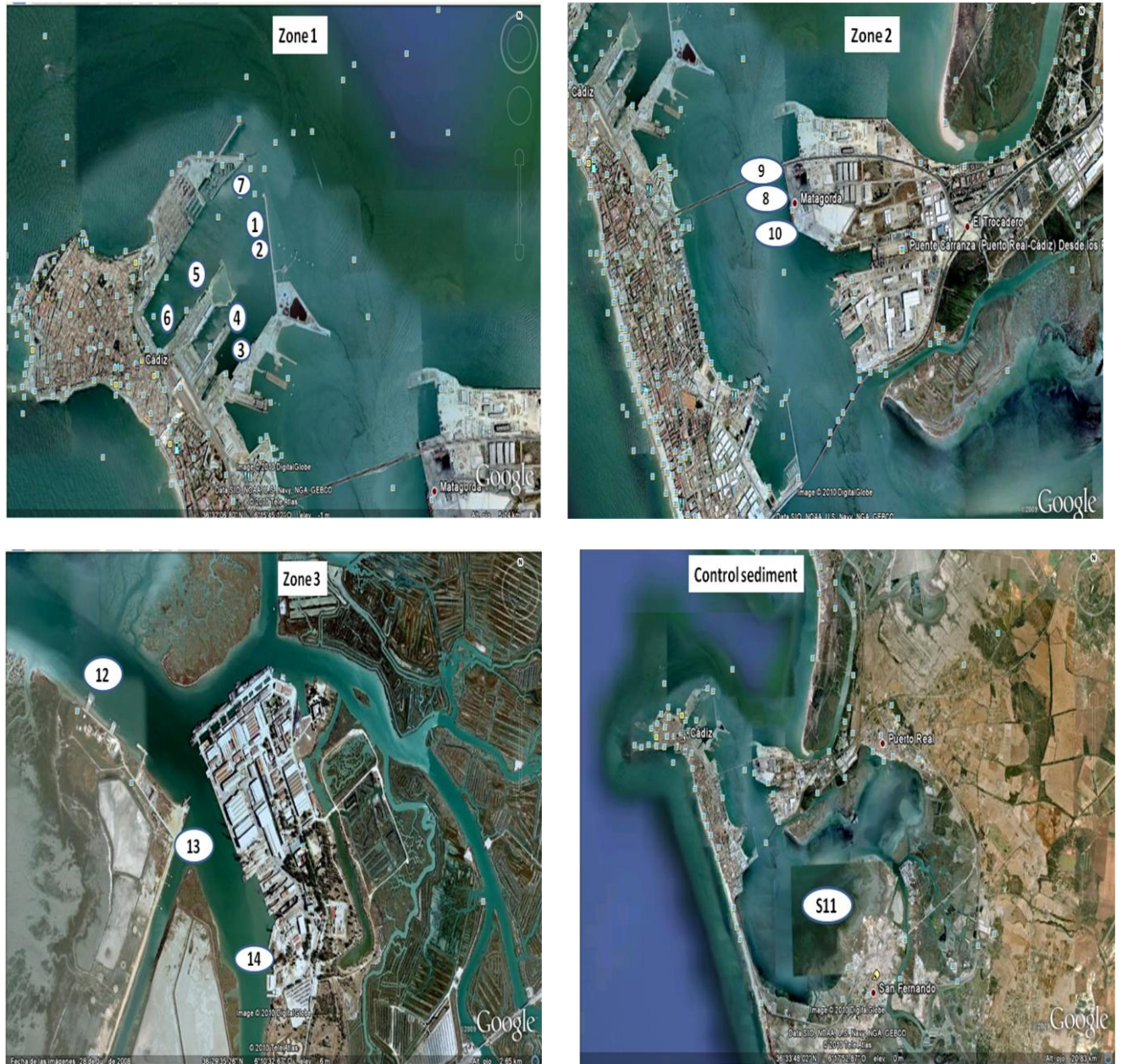


Fig.1. Map of the studied area showing the location of the sampling stations.

3.2. Chemical analysis

The chemical results for the sediments are shown in Table 1, which reveals higher contents for all stations compared to control (S11). The OM measurements show relatively high values varying between 9.45 and 15.89% and the highest average values occurred at stations located in both San Fernando (14.17%) and Puerto Real shipyards (13.15%), while the lowest average values occurred in sediments in Cádiz port (12.12%). These values are higher than other values registered in marine sediments of this type (Del Valls et al., 1994; Carrasco et al., 2003). The same behaviour was registered for TN.

OC and TN contents in sediments range from 1.39 to 2.44% and from 0.12 to 0.19%, respectively. OC/TN ratios represent one of the parameters that can be used to trace the origin of OM. OM of marine origin presents OC/TN ratios between 4 and 10, while continental OM is characterized by values higher than 20 (Meyers, 1994). Other possible contributions of particulate OM are associated with particles of distinct origins, with OC/TN ratios varying between 11 and 13 (Thornton and McManus, 1994; Andrews et al., 1998). In this study the OC is highly correlated with TN (Fig.2), signifying that a great part of the nitrogen in samples is associated with OM (Gordon et al., 2001). The OC/TN ratios ranged from 10.07 to 14.05, indicating that the OM of these sediments is mainly of anthropogenic origin.

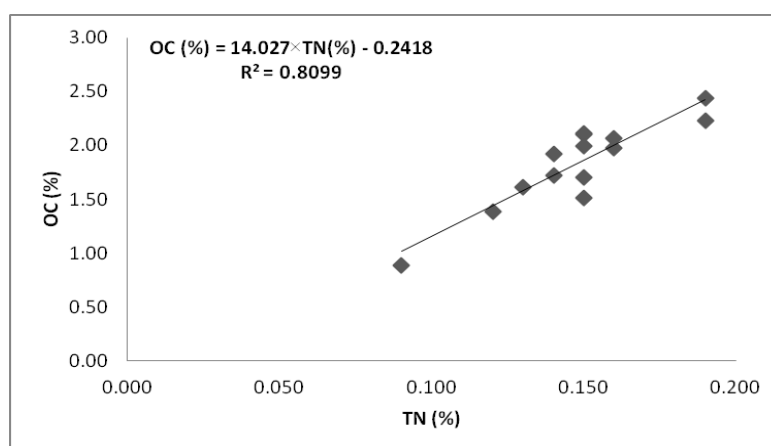


Fig.2. Relationship between OC (%) and TN (%) for sediments.

With respect to the carbonate content, the sediments showed average values for the total stations (28.36%). This variation has been attributed to differences in the fine-grained fractions.

3.3. Characterization of the sediment by FTIR

Typical FTIR spectra were observed for all samples (Fig.3), and a decrease in absorbance was registered in the control sediment (S11) compared to the other stations. The broad band located around 3430 cm^{-1} can be attributed to the OH stretching of the water molecule, which might also belong to the organic fraction of sediments. The presence of kaolinite could explain the appearance of the two well-defined additional bands at 3699 and 3620 cm^{-1} (Kotoky et al., 2006). The band at around 2940 cm^{-1} could be attributed to the C-H stretching of methyl ($-\text{CH}_3$) and methylene ($-\text{CH}_2-$) groups (Larkin, 2011) mainly due to the presence of organic carbon in the sediments. The asymmetric stretching of metal carboxylate appeared around 1643 cm^{-1} . This band is due to the interaction between the carboxyl group of the organic and/or humic acids and metals. The small band at 999 cm^{-1} could be attributed to Si-O stretching bands of clay minerals (Sivakumar et al., 2012; Abdel Gawad et al., 2012), while absorption bands located at 1433 , 873 , and 712 cm^{-1} could be associated with the presence of calcite (Moros et al., 2010). Additionally, the presence of different carbonates could be considered to be responsible for the presence of vibrational bands located at 797 and 693 cm^{-1} (Kovac et al., 2005). The results obtained in this study compare favourably with those reported in the literature on marine sediments (Moros et al, 2010; Abdel Gawad et al., 2012; Sivakumar et al., 2012) and provide useful information about the organic and inorganic composition of the sediments.

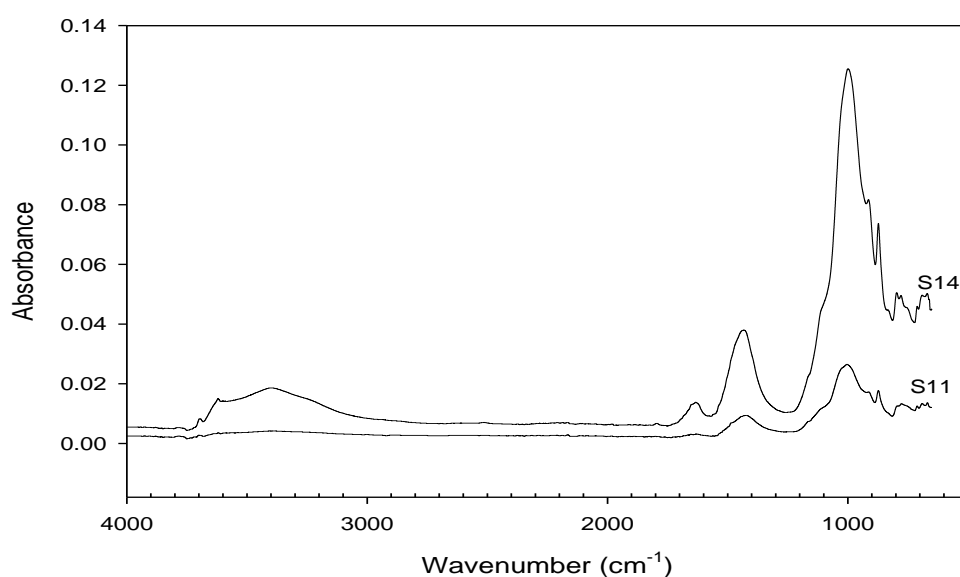


Fig. 3. FTIR absorption spectrums trace for sample sediment (S14) and control (S11).

3.4. Thermogravimetric (TG) analysis

The TG and derivative thermogravimetry (DTG) curves obtained on thermal degradation of sediment under nitrogen and at a heating rate of 10°C/min are presented in Fig. 4. The weight losses, shown in Table 2, correspond to the main peaks shown in the thermograms and their corresponding temperature ranges. Four stages of thermal decomposition in the interval from 100 to 900°C are presented, and it can be seen that there are higher weight losses for all stations when compared with control sediment (S11). The weight loss (ΔW_1) in the first stage (100–200°C), which varied between 0.36% and 0.9% was mainly due to the chemically bound water and hygroscopic water of salts and organic matter (Schnitzer et al., 1964; Liptay, 1974; Gaál et al., 1994). In the second decomposition stage from 200 to 400°C, weight loss ranges (ΔW_2) varying between 1.24% and 2.82% were mainly due to dehydrogenation and decarboxylation of organic matter, while the third stage (400–650°C) weight loss (ΔW_3) subgrade from 4.48% to 7.23% is a result of dehydroxylation of clay minerals and decarbonization of very fine grained (Plante et al., 2005; Lopez-Capel et al., 2006a), and finally the fourth stage (650–900°C) weight loss (ΔW_4), having relatively high values that vary between 6.90% and 11.56% corresponds to volatilization of different kinds of carbonates (Kralik, 1999).

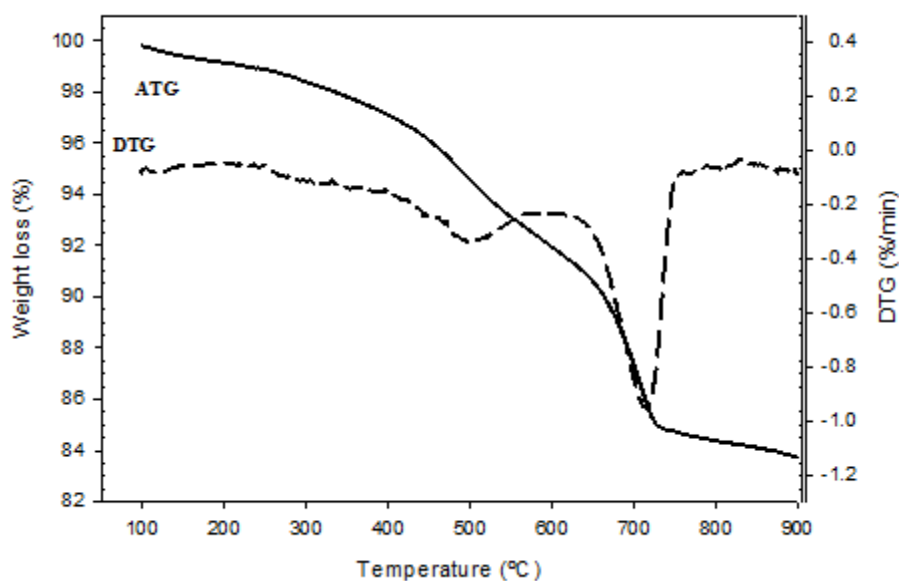


Fig.4. TG and DTG curves of sediment at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under nitrogen atmosphere traces are from one sample (S14).

Table 2. Weight losses corresponding to the main peaks shown in the thermograms and its corresponding temperature range ($^{\circ}\text{C}$).

Stations	$\Delta W_1(\%)$	$\Delta W_2(\%)$	$\Delta W_3(\%)$	$\Delta W_4(\%)$
	(100-200 $^{\circ}\text{C}$)	(200-400 $^{\circ}\text{C}$)	(400-650 $^{\circ}\text{C}$)	(650-900 $^{\circ}\text{C}$)
S1	0.62	2.11	7.09	11.1
S2	0.57	1.76	6.55	10.79
S3	0.43	1.85	7.23	10.99
S4	0.36	1.87	6.33	11.56
S5	0.43	1.75	6.73	11.37
S6	0.41	1.24	4.48	8.66
S7	0.57	1.93	6.87	10.98
S8	0.39	1.67	5.89	10.94
S9	0.57	2.65	5.21	10.88
S10	0.9	2.12	7.09	10.83
S11*	0.1	0.59	2.58	9.59
S12	0.69	2.82	5.89	9.13
S13	0.49	1.86	6.85	11.4
S14	0.66	2.04	6.49	6.9

* Control sediment

3.5. Estimation of analytical parameters

According to the results of the TG analysis, the decomposition of organic matter and clay minerals takes place in the temperature ranges of 200–400 and 400–650°C, respectively, while carbonates decomposition occurs between 650 and 900°C. In this context it is possible to obtain an estimation of organic matter content, organic carbon, total nitrogen, clay, and carbonates based on TG analysis. For this purpose, the Pearson matrix correlation was applied between the weight losses (%), shown in Table 2, and the results of chemical analyses (Table 1). The better Pearson's coefficients were found between the weight losses in the second stage (200–400°C) and the following variables: OM ($r = 0.96$), OC ($r = 0.91$), and TN ($r = 0.98$), while another significant Pearson coefficient corresponding to clay content was found for the third stage (400–650°C) ($r = 0.93$) and a further one corresponding to carbonates ($r = 0.95$) was found for the fourth stage (650–900°C).

The next step was to perform a linear regression fit between these TG results and the total content of the parameters analysed by standard methods (Fig. 5). The coefficients (R^2) for these fits (between 0.82 and 0.96) were considered acceptable for our purposes. Based on these linear equations, a semi-quantitative estimation of the contaminant content can be made by the substitution of the main TG weight losses in the ranges 200–400, 400–650, and 650–900°C. On this basis, Fig. 6 presents the experimental values obtained for the parameters OM, OC, TN, clay, and carbonate by the standard method as well as those estimated by means of TG equations. The experimental and estimated values of OM, OC, TN, carbonate, and clay were very close for all samples, especially for TN.

In view of the results obtained, TG and DTG provide basic information in a relatively simple and straightforward manner for reliable estimation of the analytical parameters of sediments and have the advantage of combining five analyses in one method, with a very simple procedure and sample preparation, unlike many of the current methods.

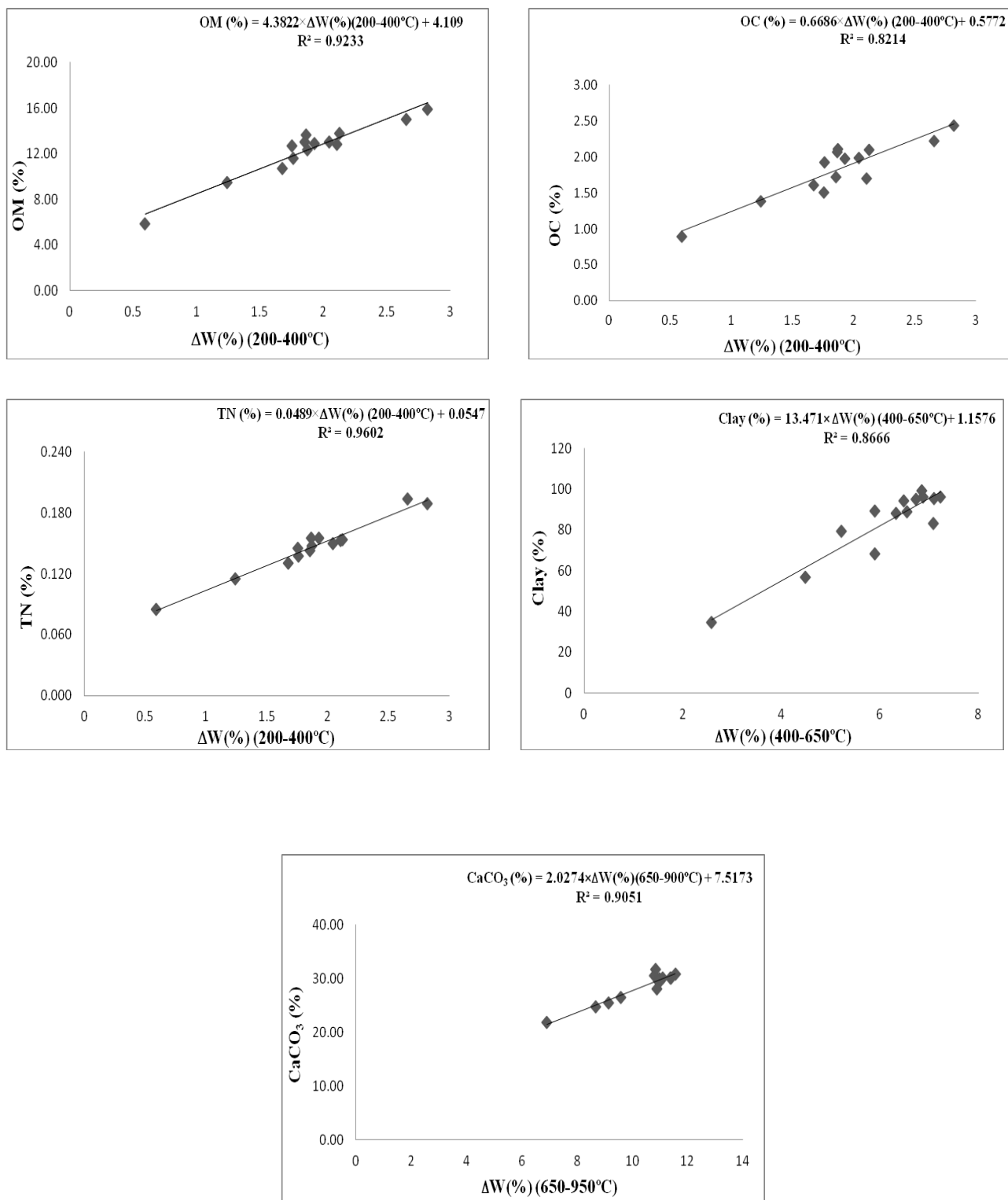


Fig.5. Linear regression fit between weight losses (%) and chemical analysis: OM (%), OC (%), TN (%), silt (%) and CaCO₃ (%).

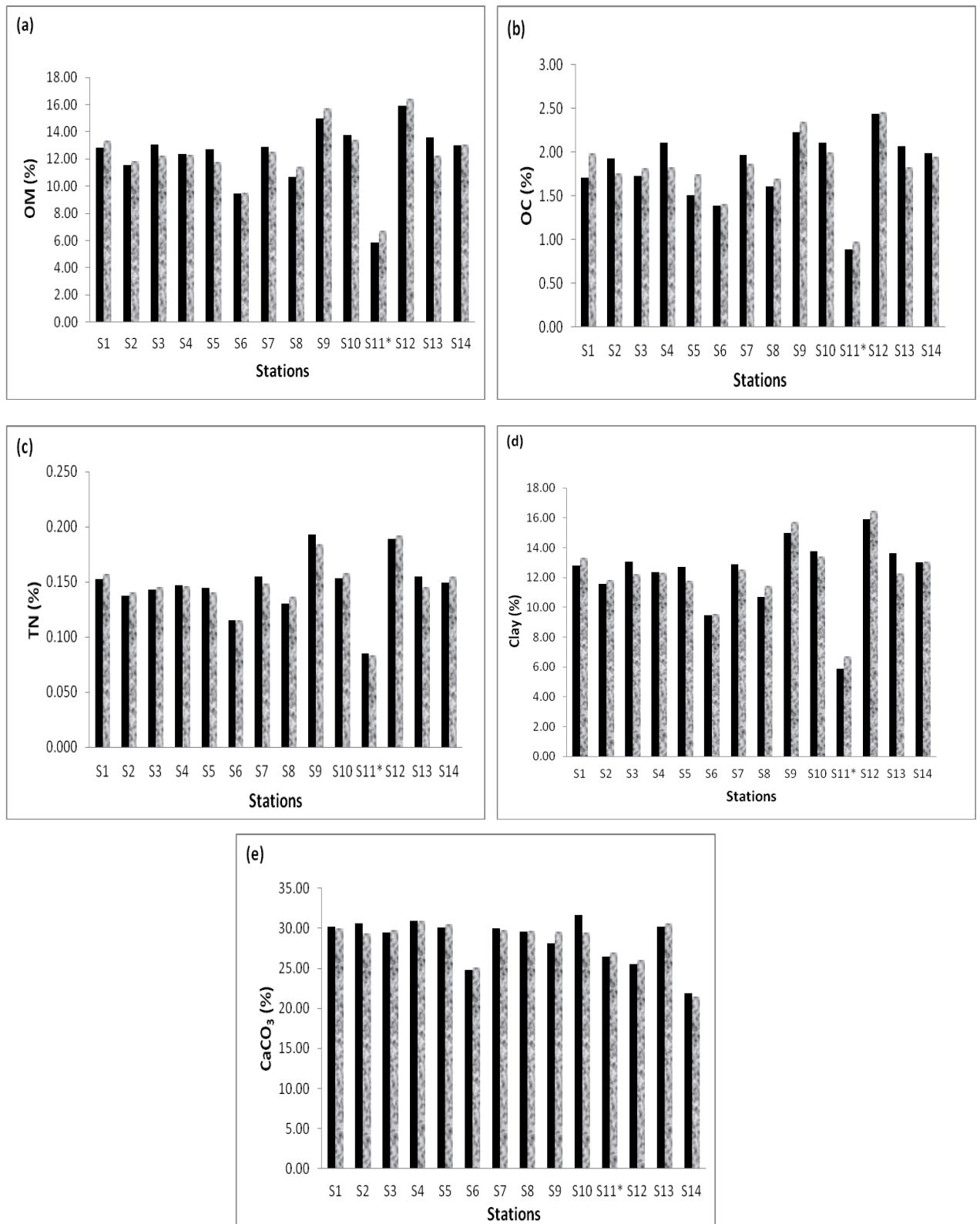


Fig.6. Comparison of experimental values (■) and estimate values (■) of OM (a), OC (b), TN (c), clay (d) and CaCO_3 (e) in sediment samples.

4. Conclusion

The gravimetric method could be recommended for littoral and estuarine sediments of indirect estimation of organic matter, organic carbon, total nitrogen, clay content, and carbonate, as the method offers several advantages over other standard methods of analysis: wet, recently collected samples can be handled; the times required for sample pre-treatment in the laboratory, such as the phases of drying the sample at ambient temperature or 60 °C and sieving the sample, are shortened; there is no need to use a chemical analysis; costs of reagents for sediments are also reduced. It is particularly significant that results can be obtained in a short period of only 4 to 5 hours. Nevertheless, it is emphasized that this procedure is not proposed as a general replacement for the standard methods of analysis. Rather, it should be considered an alternative method useful for rapid screening of those sediments that require more complete studies.

Acknowledgements

This research was financially supported by the Spanish International Development Cooperation Agency (AECID) within the framework of the Program of Interuniversity and Scientific Research Cooperation between Spain and Morocco, Project Nos. A/023497/09 and A/032075/10.

References

- Abdel-Gawad, F.Kh., Ibrahim, H.S., Ammar, N.S., Ibrahim, M., 2012. Spectroscopic analyses of pollutants in water, sediment and fish. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 97, 771–777.
- Andrews, J.E., Greenaway, A.M., Dennis, P.F., 1998. Combined carbon isotope and C/N ratios as indicators of source and fate of organic matter in a poorly flushed, tropical estuary: Hunts Bay, Kingston Harbour, Jamaica. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 46, 743–756.
- APHA, AWWA, WPCF, 1992. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Editorial Díaz de Santos, S.A. Edición en español. Spain.
- Blasco, J., Sáenz, V., Gómez-Parra, A., 2000. Heavy metal fluxes at the sediment–water interface of three coastal ecosystems from south-west of the Iberian Peninsula. *Science of the Total Environment*. 247, 189–199.
- Carrasco, M., López-Ramírez, J.A., Benavente, J., López-Aguayo, F., Sales, D., 2003. Assessment of urban and industrial contamination levels in the bay of Cádiz, SW Spain. *Mar. Pollut. Bull.* 3, 335–45.
- Del Valls, T.A., Blasco, J., Rubio, J.A., Forja, J.M., Gómez-Parra, A., 1994. Seasonality of sediment toxicity in two littoral ecosystems of Cadiz Gulf (SW Spain). In: Varnavas, S.P. (Ed.), *Environmental Contamination VI*. CEP Consultants Ltd., Edinburgh. pp. 395–398.
- Dell'Abate, M.T., Benedetti, A., Sequi, P., 2000. Thermal methods of organic matter maturation monitoring during a composting process. *J. Therm. Anal. Calorim.* 61, 389–396.
- DIN 38 414-S3, 1985. Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schlamms [Determination of the residue on ignition and the loss of ignition from the total dry mass in sludge], Berlin.
- Donard, O. F. X., Lespes, G., Amouroux, D., Morabito, R., 2001. Organotin compounds in the environment: still a most critical issue. *Trace Element Speciation for Environment, Food and Health*. pp. 142–175.
- Gaál, F., Szöllösy, I., Arnold, M., Paulik, F., 1994. Determination of the organic matter, metal carbonate and mobile water in soils simultaneous TG, DTG, DTA and EGA techniques. *Journal of Thermal Analysis*. 42, 1007–1016.
- Gaudette, H.E., Flight, W.R., Toner, L., Folger, D.W., 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *J. Sediment. Petrol.* 44, 249–253.
- Geyer, W., Hemidi, F.A.H., BruÈggemann, L., Hanschmann, G., 2000. Investigation of soil humic substances from different environments using TG-FTIR and multivariate data analysis. *Thermochimica Acta*. 361, 139–146.
- Gordon, E.S., Goñi, M.A., Roberts, Q.N., Kineke, G.C., Allison, M.A., 2001. Organic matter distribution and accumulation on the inner Louisiana shelf west of the Atchafalaya River. *Continental Shelf Research*. 21, 1691–1721.
- Han, Y., Cao, J., An, Z., Chow, J.C., Watson, J.G., Jin, Z., Fung, K., Liu, S., 2007. Evaluation of the thermal/optical reflectance method for quantification of elemental carbon in sediments. *Chemosphere*. 69, 526–533.

- Horowitz, A.J., Elrick., K.A., 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochem.* 2, 437–451.
- Jenne, E.A., Kennedy, V.C., Burchard, J.M., 1980. Sediment collection and processing for selective extraction and for total trace metal analyses. In: Baker, R.A. (Ed.), *Contaminants and Sediments*. Ann Arbor Science Publishers Inc., Michigan. Vol. 2, pp. 169–189.
- Karathanasis, A.D., Harris, W.G., 1994. Quantitative thermal analysis of soil minerals. In: Amonette, J.E., Zelazny, L.W. (Eds.), *Quantitative Methods in Soil Mineralogy*. Soil Science Society of America, Madison WI, pp. 360–411.
- Kelderman, P., Drossaert, W.M.E., Zhang, M., Galione, L.S., Okonkwo, L.C., Clarisse, I.A., 2000. Pollution assessment of the canal sediments in the city of Delft (the Netherlands). *Water Research*. 34, 936–944.
- Kotoky, P., Bezbaruah, D., Baruah, J., Borah, G.C., Sarma, J.N., 2006. Characterization of clay minerals in the Brahmaputra River sediments, Assam, India. *Current Science*. 91, 1247–1250.
- Kovac, N., Faganeli, J., Bajt, O., Orel, B., Surca Vuk, A., 2005. Investigation of sediment samples from the Gulf of Trieste (northern Adriatic) by FTIR spectroscopy. *Materials and Geoenvironment*. 52, 81–85.
- Kralik, M., 1999. A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments. *Applied Geochemistry*. 14, 807.
- Larkin, P., 2011. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier.
- Ligero, R.A., Barrera, M., Casas-Ruiz, M., Sales, D., López-Aguayo, F., 2002. Dating of marine sediments and time evolution of heavy metal concentrations in the Bay of Cádiz, Spain. *Environmental Pollution*. 118, 97–108.
- Liptay, G., 1974. *Atlas of thermoanalytical curves*. Akademiai Kiado, Budapest.
- Lopez-Capel, E., Abbott, G.D., Thomas, K.M., Manning, D.A.C., 2006a. Coupling of thermal analysis with quadrupole mass spectrometry and isotope ratio mass spectrometry for simultaneous determination of evolved gases and their carbon isotopic composition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 75, 82–89.
- Lopez-Capel, E., de la Rosa-Arranz, J.M., González-Vila, F.J., González-Perez, J.A., Manning, D.A.C., 2006b. Elucidation of different forms of organic carbon in marine sediments of the Atlantic Coast of Spain using thermal analysis coupled to isotope ratio and quadrupole mass spectrometry. *Organic Geochemistry*. 37, 1983–1994.
- Marhuenda-Egea, F.C., Martínez-Sabater, E., Jordá, J., Sánchez-Sánchez, A., Moral, R., Bustamante, M.A., Paredes, C., Pérez-Murcia, M.D., 2007. Evaluation of the aerobic composting process of winery and distillery residues by thermal methods. *Thermochimica Acta*. 454, 135–143.
- Martín, M., Oudghiri, F., Acevedo, A., Rodríguez-Barroso, M.R., Proceedings of the Mesa Española de Tratamiento de Aguas, Spain 2012. Vol. 1, pp. 261–264.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.* 114, 289–302.
- Moros, J., Cassella, R.J., Barciela-Alonso, M.C., Moreda-Piñeiro, A., Herbello-Hermelo, P., Bermejo-Barrera, P., Garrigues, S., de la Guardia, M., 2010. Estuarine sediment quality assessment by Fourier-transform infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*. 53, 204–213.
- Plante, A.F., Pernes, M., Chenu, C., 2005. Changes in clay-associated organic matter quality in a C depletion sequence as measured by differential thermal analyses. *Geoderma*. 129, 186–199.

- Rodier, J., 1997. *L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, 8ème édition.
- Rodríguez-Barroso, M.R., Ramírez-del Solar, M., Blanco, E., Quiroga, J.M., García-Morales, J.L., 2006. Thermal analysis in the evaluation of sediment pollution. *Environmental Technology*. 27, 1001–1009.
- Rodríguez-Barroso, M.R., Ramírez-del Solar, M., Blanco, E., Quiroga, J.M., García-Morales, J.L., 2008. Qualitative estimation of heavy metals in marine sediment using thermal analysis. *Soil & Sediment Contamination. An International Journal*. 17, 107–120.
- Rodríguez-Barroso, M.R., García-Morales, J.L., Coello Oviedo, M.D., Quiroga Alonso, J.M., 2010. An assessment of heavy metal contamination in surface sediment using statistical analysis. *Environ. Monit. Assess.* 163, 489–501.
- Schnitzer, M., Turner, R.C., Hoffman, I., 1964. A thermogravimetric study of organic matter of representative Canadian podzol soils. *Canadian Journal of Soil Science*. 44, 7–13.
- Siewert, C., 2004. Rapid screening of soil properties using thermogravimetry. *Soil Science Society of America Journal*. 68, 1656–1661.
- Sivakumar, S., Ravisankar, R., Raghu, Y., Chandrasekaran, A., Chandramohan, J., 2012. FTIR spectroscopic studies on coastal sediment samples from Cuddalore District, Tamilnadu, India. *Indian Journal of Advances in Chemical Science*. 1, 40–46.
- Sterckeman, T., Douay, F., Baize, D., Fourier, H., Proix, N., & Schvartz, C. (2006). Trace elements in soils developed in sedimentary materials from Northern France. *Geoderma*, 136, 912–929.
- Szava-Kovats, R. C. (2008). Grain-size normalisation as a tool to assess contamination in marine sediments: is the <63 µm fraction fine enough? *Marine Pollution Bulletin*, 56, 629–632.
- Thornton, S. F., McManus, J., 1994. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay Estuary, Scotland. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 38, 219–233.
- Wiesmann, M., Nehring, K., 1951. *Agrikulturchemisches Praktikum*. Paul Parey, Berlin.

Capítulo 4.2

Investigation of possible contamination of port sediments by means of ATR-FTIR spectroscopy and thermal analysis

Investigación de la posible contaminación de sedimentos portuarios mediante espectroscopia FTIR-ATR y análisis térmicos

Resumen

Este estudio propone un método para el análisis por termogravimetría (ATG) para predecir la contaminación por metales pesados (Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, Cd y Hg) en los sedimentos portuarios, en entornos urbanos e industriales de la bahía de Cádiz. Para este propósito, se registraron los resultados del análisis termogravimétrico de 14 muestras de sedimento, y se seleccionaron dos rangos de temperatura (W_1 , pérdida de peso (%) en el intervalo 200-650 °C y W_2 , pérdida de peso (%) en el intervalo 650-900°C) como representativos de las posibles características singulares de los sedimentos. Las muestras con mayores valores de W_1 se caracterizaron por una prevalencia de la fracción fina y elevado contenido de metales, mientras que las muestras con mayores valores de W_2 se caracterizan por presentar una composición predominantemente arenosa, y, en general, un bajo contenido de metales, puestos de manifiesto a través del índice de carga de contaminación (PLI). Asimismo, los análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR-ATR), demostraron ser una herramienta alternativa para la detección simultánea de los compuestos orgánicos y carbonatos, que junto con la técnica de TGA permitirían una detección simultánea, rápida y fiable del grado de contaminación de estos sedimentos.

Investigation of possible contamination of port sediments by means of ATR-FTIR spectroscopy and thermal analysis

Abstract. This study proposes a method employing thermogravimetric analysis (TGA) to predict pollution levels by heavy metals (Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, Cd and Hg) in port sediments close to urban and industrial sites from bay of Cádiz. For this purpose, the thermogravimetric results of 14 sediment samples were recorded and showed two characteristic ranges of temperatures (W_1 as weight loss, %: 200-650°C) vs. (W_2 as weight loss, %: 650-900°C) as being representative of the sediment characteristics. Samples with a high W_1 were characterized by the prevalence of a thin fraction and high metal content, while samples with a high W_2 were characterized by large sandy fractions and, in general, low metal contents in agreement with the pollution load index (PLI). Furthermore, Fourier transform infrared (ATR-FTIR) analysis proved to be an alternative tool for the simultaneous detection of organic compounds and carbonates. Combined with TGA, this technique allows for simultaneous, rapid and reliable screening of pollution levels in port sediments.

Keywords: thermogravimetric; ATR-FTIR; port sediments; pollution load index; weight loss

1. Introduction

Estuarine marine sediments are constituted by a complex heterogeneous mixture of geochemical phases, and are able to bind metals by means of precipitation, ionic exchange and adsorption processes (Crompton, 2001). A consequence of the growth of heavy industry has been the addition of high concentrations of heavy metals originating from anthropogenic inputs, including industrial wastewater discharges and sewage wastewater (Birch et al., 1996; Linnik and Zubenko, 2000; Lwanga et al., 2003; Rodríguez-Barroso et al., 2009a). This occurs to a great extent in harbor or estuarine sediments, where pollution levels are usually quite high due to anthropogenic metal loadings carried by rivers or their tributaries. These metals tend to accumulate in the sediments bound to organic matter, sulfides or fractions of the sediment. However,

traditional geochemical metal methods recommended for sediment quality assessment involve, in general, wet digestion of solid samples in hot concentrated acids followed by trace element determination by inductively coupled plasma (ICP) or atomic absorption spectrometry (AAS) (Crompton, 2001). Organic carbon, organic matter and nitrogen are usually determined by standard methods. In all cases, these methods are relatively complex, time-consuming and require expensive instrumentation, and are therefore not suitable for performing mapping or monitoring large-scale changes. Additionally, for monitoring purposes, the analysis of many parameters in a large number of samples is also required. As such, fast, cheap and accurate methods are necessary to permit the simultaneous screening of as many parameters as possible (Chapman et al., 2001).

Thus, instrumental techniques are gaining importance because they are able to estimate the quality or contamination levels of certain environmental scenarios in short periods of time, for example in environmental monitoring plans in coastal systems, riverbeds, etc. In this context, instrumental techniques such as thermogravimetric (TG) analysis could become a predictive tool and an alternative to characterization using standardized methods on solid substrates. They are based on measurements in the mass change of a sample in a controlled atmosphere as a function of temperature and time. The weight loss associated with a thermal reaction is measured between the inflection points of the TG curve. It is often simpler to interpret and resolve thermal events by plotting the derivative of the TG curve (DTG).

In recent years, thermal methods such as TG, DTG, DSC, DTA, and spectroscopic techniques such as FTIR have been used for different purposes, as characterization tools for studying organic matter soils and the evaluation of the maturity of compost with different substrates (sewage sludge, waste materials, cow dung, saw dust, tree leaves, etc.) (Ferrase et al., 2003; López-Capel, et al., 2005 ; Magalhães et al., 2008; Zhang et al., 2011; Singh et al., 2011; Oliveira Silva et al., 2011; Muntjeer et al., 2012). Another important application of these techniques for the characterization of marine sediments has been performed by several authors (López-Capel et al., 2006; Rodríguez-Barroso et al., 2006, 2008, 2009b). We have previously used TG to study the thermal behaviour of sediments from different areas and to perform routine annual thermal analysis of contamination in a littoral ecosystem (Oudghiri, et al., under review). In this work, these techniques have been demonstrated to be suitable for the determination of several

parameters in littoral sediments and thus have been employed to determine chemical properties such as organic matter, organic carbon, total nitrogen, clay and carbonates.

Another technique used to characterize the sediments is Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy (Tung and Tanner, 2003; Moros et al. 2008, 2010), since compound identification is rather complicated with mixtures of specific individual compounds.

A study on the concentration and distribution of heavy metals in Cádiz Bay sediments is important in order to assess the state of contamination of the area and to estimate the possible influence of anthropogenic activities on harbor waters (Hung and Hsu, 2004; Morillo et al., 2004; Chen et al., 2007). In the present study, the physical and chemical properties of sediments in Cádiz Bay were characterized, including mud and sand composition, organic matter content (OM) and the distribution of Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Cd and Hg. The extent of metal contamination was assessed using the contamination factor (CF) and the pollution load index (PLI). The objective of the present study was to assess the applicability of thermal analysis and ATR-FTIR spectroscopy as alternative tools for simultaneous screening in metal analysis.

2. Materials and methods

2.1. Sediment collection

Three industrial areas near the coast of the Bay of Cádiz were assessed. The Bay of Cádiz is located at the southwestern tip of Europe (W-NW of the province of Cadiz). Approximately 700,000 people live around the bay, and the main industries located in this zone are associated with ship construction and boat maintenance activities, aerospace component manufacturing, power generation and marine transport. All these activities have a negative impact and led to an increase in the pollution of ecosystems in this zone.

Estuarine marine sediment samples were collected in 2010 using a Van Veen grab sampler, from 14 stations, including one relatively pristine station. The data regarding the sampling procedures are shown in Table 1, and Fig. 1 shows a map of the sampling points in the three zones: the port of Cádiz in the zone of industrial activity (S1 to S7), the Puerto Real shipyard (S8 to S10) and the San Fernando shipyard in the zone directly affected by the port and the industrial area (S12 to S14); finally, a pristine station

located in the inner region of bay was sampled (S11). After sampling, the sediment samples were sealed in clean polyethylene bags, placed in a cooler at 4°C and transported to the laboratory immediately for further analysis.

Table 1. Locations of sampling stations and values of the parameters relating to the granulometric fraction and organic matter (OM) in the sediments.

Station	Coordinates		Grain size		OM
	Latitude	Longitude	% sand (0.063–2 mm)	% mud (silt + clay) < 0.063 mm	
Samples of industrial origin from the port of Cádiz					
S1	36°32.491'N	006°16.585'W	16.83	83.17	11.81
S2	36°32.184'N	006°16.573'W	10.94	89.06	10.16
S3	36°31.981'N	006° 16.720'W	3.77	96.23	13.05
S4	36°32.041'N	006° 16.907'W	12.02	87.98	12.37
S5	36°32.222'N	006° 16.918'W	4.83	95.17	12.69
S6	36°32.120'N	006° 17.040'W	43.09	56.91	9.39
S7	36°32.595'N	006° 16.717'W	3.77	96.23	12.90
Samples of mainly industrial origin from the Puerto Real shipyard					
S8	36°31.556'N	006° 15.403'W	31.87	68.13	10.50
S9	36°31.402'N	006° 15.329'W	20.75	79.25	12.46
S10	36°31.262'N	006° 15.235'W	4.46	95.54	13.76
Relatively pristine station					
S11	36°30.108'N	006° 14.090'W	65.45	34.55	5.01
Samples of mainly industrial origin from the San Fernando shipyard					
S12	36°30.101'N	006° 11.429'W	10.71	89.29	14.44
S13	36°29.762'N	006° 10.920'W	0.89	99.11	13.62
S14	36°29.497'N	006° 10.797'W	5.67	94.33	11.70



Fig.1. Map of the studied area showing the location of the sampling stations.

2.2. Physical-chemical Analyses

2.2.1. Granulometric analysis

With granulometric analysis, it is possible to establish the risk levels of contamination in sediment; numerous authors have acknowledged grain size as one of the most significant factors in the capacity to retain trace elements, since finer fractions have a greater capacity to adsorb metal contaminants and organometallic compounds on their surfaces. Additionally, higher contamination concentrations are often associated with sediments with higher organic matter content (Jenne et al., 1980; Horowitz and Elrick, 1987; Donard et al., 2001). Granulometric analyses of the sediments were carried out by wet sieving of the 63 μm particle size fraction (Rodier, 1997).

2.2.2. Heavy metals

Sediment samples were air dried at room temperature and then sieved with a 2 mm sieve. The sieved sample was powdered and finally passed through a 63 μm sieve. For heavy metal content determinations, 0.25 g sediment subsamples were digested according to Förstner and Wittmann (1983) in Teflon vessels with H_2O_2 and an HNO_3 (65%): HCl (37%) mixture (3:1) in a microwave oven (Milestone Ethos 1600). After microwave digestion, the sample solutions were filtered. The sediment extracts were analyzed for Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, Cd and Hg by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results are expressed as milligrams per kilogram dry weight. The detection limits were as follows: 0.500 mg kg^{-1} for Cr, 0.600 mg kg^{-1} for Cu, 0.700 mg kg^{-1} for Ni, 0.004 mg kg^{-1} for Pb, 0.500 mg kg^{-1} for Zn, 0.005 mg kg^{-1} for Cd and 0.010 mg kg^{-1} for Hg. The accuracy of the analytical procedure was determined by measuring trace element concentrations in reference material (PACS-2) certified by the National Research Council of Canada (NRC) collected from the harbor of Esquimalt. The analysis showed agreement in excess of 90% with the certified values. A Pearson matrix was applied to determine the correlations between trace metal concentrations, using Statistical Program for the Social Sciences (SPSS program version 14.0 for Windows). Group averaging cluster analysis was applied using the city block (Manhattan) distance coefficient.

2.3. Infrared analysis (ATR-FTIR)

Attenuated total reflection Fourier-transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) was employed to record the spectra of sediment samples.

ATR-FTIR spectra were measured on a Perkin Elmer Spectrum 100™ FTIR. Sediment samples (<2 mm) were placed onto the ATR accessory and a constant force was applied using an integrated torque press. Then, ATR-FTIR spectra were scanned from 4000 to 650 cm^{-1} by averaging 32 scans per spectra at a resolution of 8 cm^{-1} . The spectra were obtained with respect to the background and under the same measurement conditions. Afterwards, the internal reflection element (IRE) was carefully cleaned with soft paper and a blank spectrum was recorded in order to verify total elimination of the measured sample to avoid cross-contamination between samples.

2.4. Thermogravimetric analysis (TG)

TG analysis was carried out using a Perkin Elmer STA 6000 simultaneous thermal analyzer. For these experiments, sediments were analyzed after the pretreatment recommended by Rodríguez-Barroso et al. (2006, 2008) to eliminate chloride interference before TG analysis. Pretreatment consisted of a prewash of the samples with distilled water under stirring and centrifugation to remove the supernatant. These samples were previously dried for one hour at 105 °C and ground before TG analysis.

In the present study, approximately 10 mg of each sediment sample (< 2 mm) was placed in a ceramic (alumina, Al₂O₃) crucible and heated at 100°C for 1 min and then heated again from 100 to 900°C at a constant heating rate of 10°C min⁻¹. The measurement cell was continuously purged with nitrogen at a flow rate of 25 mL min⁻¹. The percentage of mass loss was calculated according to the equation below:

$$\text{Weight loss (\%)} = \left(\frac{m_i - m_a}{m_i} \right) \times 100$$

Where m_i is the initial mass (mg) and m_a is the actual mass (mg).

3. Results and Discussion

3.1. Laboratory analysis

The results of the granulometric analysis (Table 1) show that, despite certain granulometric variability in the samples, most stations were dominated by fine particles (<63 µm), ranging between 57% and 99% from station 1 to 14, excepting the control sediment (sample S11) which presented a typically sandy (>63 µm) texture (65%).

Table 2 presents the total concentration of metals found in the sediments from the studied areas and the average shale values (Turekian and Wedepohl, 1961), commonly used as a background reference in sediment studies (Blasco et al., 2000; Morillo et al., 2002). A comparison of the metal concentrations with average shale values revealed that highest concentrations of Cu, Zn, Pb, Cd and Hg were found at stations 2, 3, 4 and 6 (the port of Cádiz), while the highest Cr and Ni levels were found at station S6 and the three stations in the San Fernando shipyard (S12, S13 and S14), although the data on Ni were lower than the reference background value.

Table 2. Heavy metal concentrations in sediment samples from the study area and the reference background (Turekian and Wedepohl, 1961).

Stations	Metal concentrations (mg/kg, dry mass)						
	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb	Cd	Hg
S1	82.47	42.04	32.64	115.84	29.63	0.45	0.27
S2	77.56	69.53	30.70	148.58	44.24	0.45	0.78
S3	79.88	137.15	31.49	208.60	53.06	0.48	0.52
S4	82.77	186.11	32.05	261.55	75.08	0.51	1.15
S5	83.44	48.62	35.10	118.21	33.80	0.40	0.29
S6	93.33	124.54	40.59	281.47	93.65	0.98	1.18
S7	75.54	34.24	31.15	101.28	29.90	0.43	0.39
S8	78.31	34.00	35.01	102.00	25.22	0.42	0.33
S9	82.41	37.77	33.82	114.41	30.58	0.45	0.30
S10	85.56	36.24	36.75	103.37	24.90	0.40	0.24
S11	74.31	30.14	22.53	97.51	26.77	0.30	0.16
S12	89.16	42.94	37.61	114.90	30.42	0.44	0.27
S13	89.21	40.17	38.46	108.06	25.32	0.49	0.23
S14	88.81	39.31	37.65	107.89	29.80	0.40	0.39
PACS-2	84.20	302.36	40.10	370.55	183.39	2.04	3.00
Reference background	90	45	68	95	20	0.3	0.18

Assessment of sediment contamination

The overall metal contents of sediments at the sites investigated in this study were compared using two indices, the contamination factor (CF) and pollution load index (PLI). The CF is a good tool to differentiate the metal source between anthropogenic and naturally occurring sources and is defined as the ratio obtained by dividing the concentration of each metal in the sediment by the baseline or background value (concentration in uncontaminated sediment):

$$CF = \frac{C_{heavy\ metal}}{C_{background}}$$

CF values were interpreted as suggested by Hakanson (1980), where: $CF < 1$ indicates low contamination; $1 < CF < 3$ indicates moderate contamination; $3 < CF < 6$ indicates considerable contamination; and $CF > 6$ indicates very high contamination.

The CF and PLI results are presented in Table 3. The highest CF values for all studied metals were found at stations 2, 3, 4 and 6 (the port of Cádiz), which receives a huge amount of metallic discharge. The CF values for Hg > 6 in the sediments at stations 4 and 6 (next to a cement factory) denote very high contamination with this metal. The

CF values for Cr and Ni indicated low contamination, and stations S3, S4 and S6 showed moderate contamination for Cu and Zn. Pb showed considerable contamination at S4 and S6 (also for Cd). Hg showed very high contamination at S4 and S6 and considerable contamination at S2.

Table 3. Metal contamination factors (CFs) and pollution load indices (PLIs) for sediments at all studied stations.

Station	Contamination factors (CFs)							PLI
	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb	Cd	Hg	
S1	0.92	0.93	0.48	1.22	1.48	1.52	1.52	1.08
S2	0.86	1.55	0.45	1.56	2.21	1.49	4.34	1.45
S3	0.89	3.05	0.46	2.20	2.65	1.59	2.88	1.65
S4	0.92	4.14	0.47	2.75	3.75	1.70	6.39	2.13
S5	0.93	1.08	0.52	1.24	1.69	1.32	1.64	1.13
S6	1.04	2.77	0.60	2.96	4.68	3.27	6.56	2.44
S7	0.84	0.76	0.46	1.07	1.50	1.44	2.18	1.06
S8	0.87	0.76	0.51	1.07	1.26	1.41	1.81	1.02
S9	0.92	0.84	0.50	1.20	1.53	1.51	1.67	1.09
S10	0.95	0.81	0.54	1.09	1.25	1.33	1.31	1.00
S11	0.83	0.67	0.33	1.03	1.34	1.00	0.89	0.81
S12	0.99	0.95	0.55	1.21	1.52	1.45	1.47	1.11
S13	0.99	0.89	0.57	1.14	1.27	1.63	1.26	1.06
S14	0.99	0.87	0.55	1.14	1.49	1.33	2.19	1.13
PACS-2	0.94	6.72	0.59	3.90	9.17	6.81	16.67	3.95

Pollution load index (PLI)

The overall metal contents of sediments at the sites investigated in this study were compared using the pollution load index (PLI). This empirical index provides a simple, comparative means for assessing the level of heavy metal pollution. When $PLI > 1$, it indicates the presence of pollution; otherwise, if $PLI < 1$, there is no metal pollution (Tomlinson et al., 1980).

For the entire sampling site, PLI was determined as the n^{th} root of the product of the n CF:

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n},$$

where CF_n is the concentration of metal n in the sample

The PLI values of the eight heavy metals in the three studied areas are summarized in Table 3, and ranged from 1.00 to 2.44, meaning that sediments were moderately polluted to unpolluted, except for S11 ($0.81 \cong$ no metal pollution). Two stations in the port of Cádiz showed the highest PLI (S4 and S6), with values of 2.44 and 2.13, respectively, indicating moderate pollution with the investigated heavy metals.

3.2. Characterization of the sediment by FTIR

The rapid-scan FTIR method permits the characterization of the sediment matrix. Typical FTIR spectra were observed for all samples (Fig. 2) and an increase in absorbance for all stations was seen compared to the control station (S11).

The broad band located around 3430 cm^{-1} can be attributed to the OH stretching of water molecules, which might also belong to the organic fraction of sediments. The presence of kaolinite could explain the appearance of the two well-defined additional bands at 3699 and 3620 cm^{-1} (Kotoky et al., 2006). The band around 2940 cm^{-1} could be attributed to the C-H stretching of methyl ($-\text{CH}_3$) and methylene ($-\text{CH}_2-$) groups (Larkin, 2011), mainly due to the presence of organic carbon in the sediments. The asymmetric stretching of metal carboxylate appeared around 1643 cm^{-1} . This band occurred due to the interaction between the carboxyl group of the organic and/or humic acids and metals. The small band at 999 cm^{-1} could be attributed to Si-O stretching bands of clay minerals (Sivakumar et al., 2012), while the absorption bands at 1433 , 873 and 712 cm^{-1} could be associated with the presence of calcite (Moros et al., 2010). Additionally, the presence of different carbonates could be considered responsible for the presence of vibrational bands located at 797 and 693 cm^{-1} (Kovac et al., 2005).

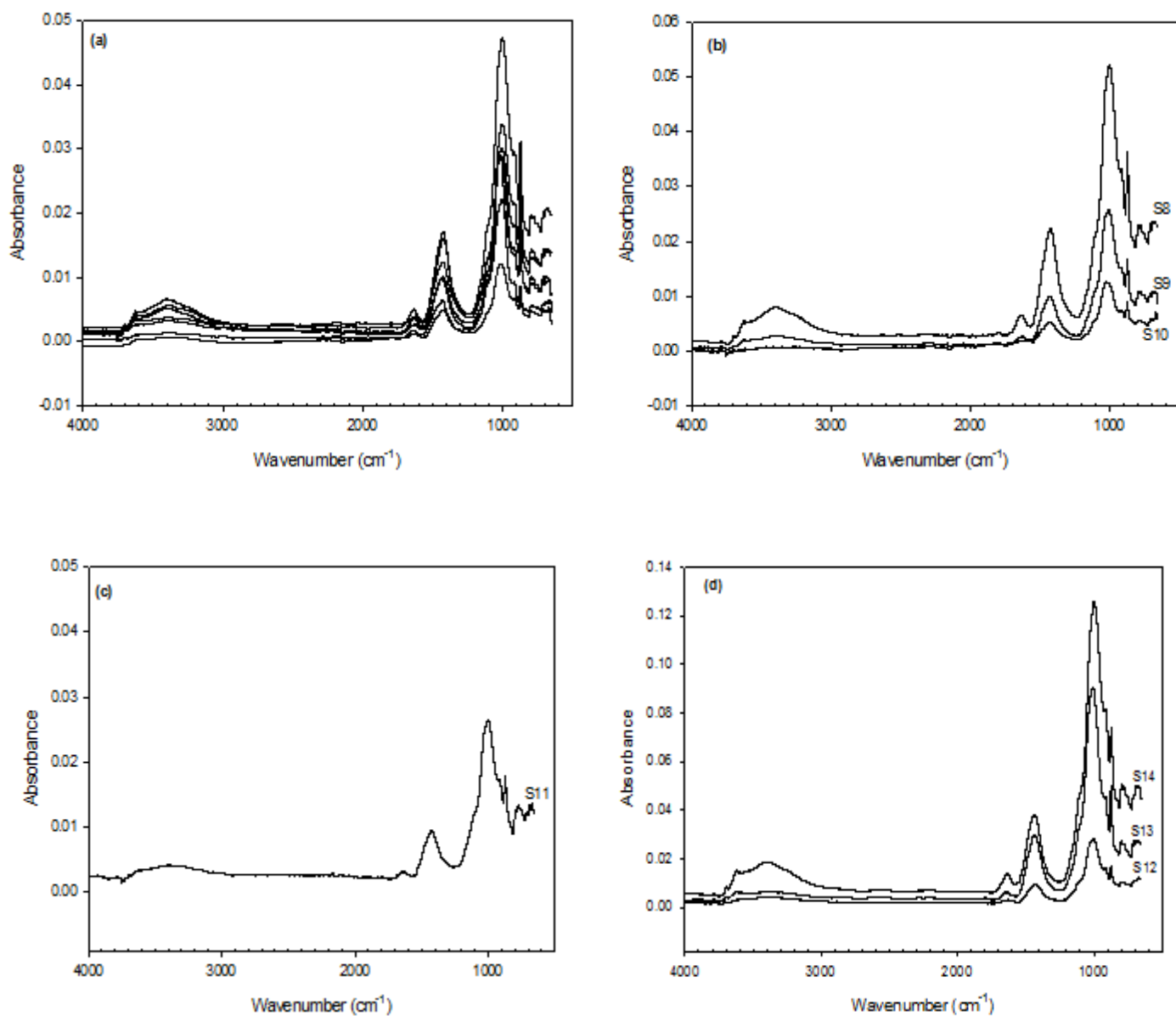


Fig.2. ATR-FTIR spectra of marine sediments sampled from: (a) the port of Cádiz, (b) the Puerto Real shipyard, (c) control sediment (S11) and (d) the San Fernando shipyard.

3.3. Thermogravimetric analysis (TG)

According to Lopez-Capel et al. (2006), the mass loss in marine sediments is divided into four intervals: labile organic matter (decomposing between 200 and 400°C), recalcitrant (400–550°C), refractory (550–650°C) and carbonates (650–900°C). This is a simplification that does not take into account mass losses caused by dehydration, dehydroxylation and decomposition of mineral structures, but it may be helpful when considering the considerable amounts of organic contamination involved. While the labile pool is more reactive and susceptible to degradation, the recalcitrant pool has low degradation rates and the refractory pool, composed of either artificial chars or highly aromatic compounds, may remain in sediments for centuries.

In the present work, the thermogravimetric (TG) and derivative thermogravimetric (DTG) curves during thermal degradation of sediment samples under nitrogen and at a heating rate of 10°C/min are presented in Fig. 3 (for one example). The TG curve is characterized by two stages that occur when heating the sample in two temperature ranges, 200–650°C (W_1) and 650–900°C (W_2). In previous studies and according to Lopez-Capel et al. (2006), the first weight loss (W_1) is mainly due to decarboxylation of organic matter and dehydroxylation of clay minerals (López-Capel et al., 2006; Plante et al., 2005), while the second stage (W_2) corresponds to volatilization of different kinds of carbonates (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , etc.). The calculated values from TG (W_1 , W_2) and their sum as the total weight loss (W_{total}) are given in Table 4.

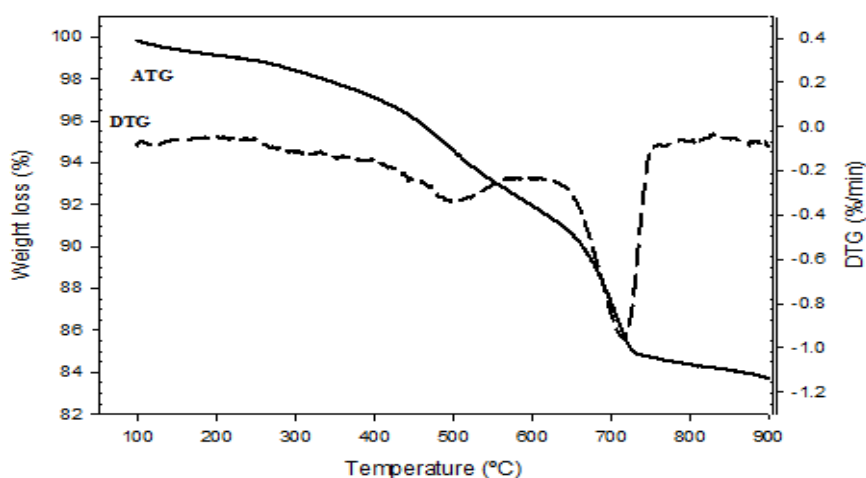


Fig. 3. TG and DTG curves of sediment at a heating rate of 10°C min⁻¹ under a nitrogen atmosphere. Traces are from one sample (S14).

Table 4. Weight losses (% of total sample weight) corresponding to both temperature ranges (°C) in the analyzed sediments.

Stations	ΔW_1 (%) (200-650°C)	ΔW_2 (%) (650-900°C)	W_{total} (%) (200-900°C)
S1	8.97	11.10	20.07
S2	8.31	10.79	19.1
S3	9.08	10.99	20.07
S4	8.20	11.56	19.76
S5	8.48	11.37	19.85
S6	5.72	8.66	14.38
S7	8.80	10.98	19.78
S8	7.56	10.94	18.5
S9	7.87	10.88	18.75
S10	9.21	10.83	20.04
S11	3.17	9.59	12.76
S12	8.71	9.13	17.84
S13	8.71	11.40	20.11
S14	8.53	6.90	15.43
PACS-2	7.16	2.77	9.93

Most of the samples showed a higher percentage relative to W_{total} in the second range (W_2) than the percentage in W_1 (shown in Fig. 4 as the W_2-W_1 difference). This was emphasized in the control sample (S11), and therefore it can be assumed that these types of sediment are usually coarser and have a lower organic content and metal content. On the contrary, sediment S14 (near a shipbuilding factory) and the reference sample (PACS-2) showed greater percentages in the range of 200–650°C, indicating a high degree of organic pollution, and therefore a high metal content. These are usually fine sediments.

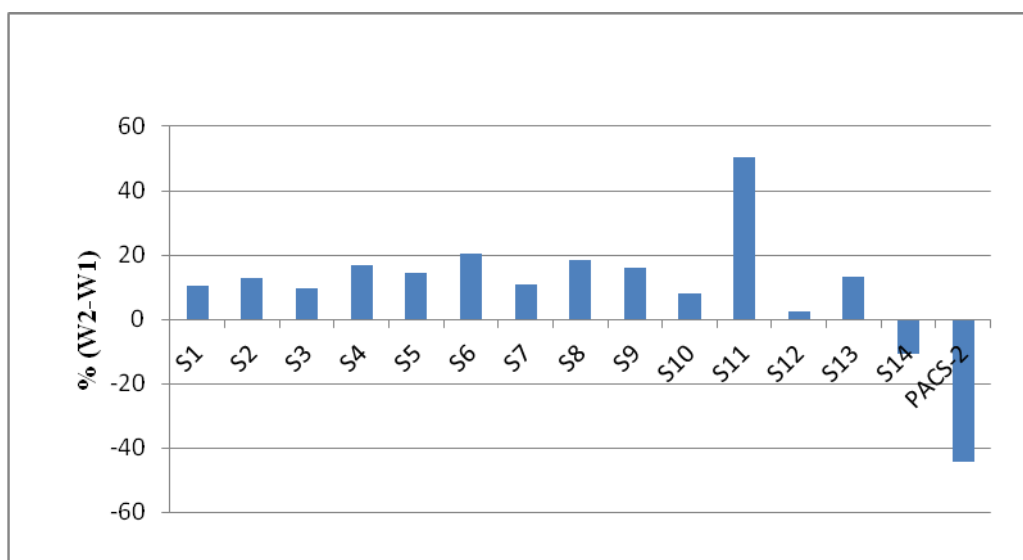


Fig. 4. Percentage difference between W_2 (650–900°C) and W_1 (200–650°C) in the studied samples.

To see the incidence due to grain size in sediments, Fig. 5 shows the differences between the granulometric compositions (represented as the fine fraction subtracted from the coarse fraction, given as a percentage). It was observed that all the sediments had a higher percentage of fine particles (fraction size > 60% with a size < 63 μm), except for the control samples (S11) and S6, which had a lower percentage of fine particles. Therefore, these samples should not be highly contaminated.

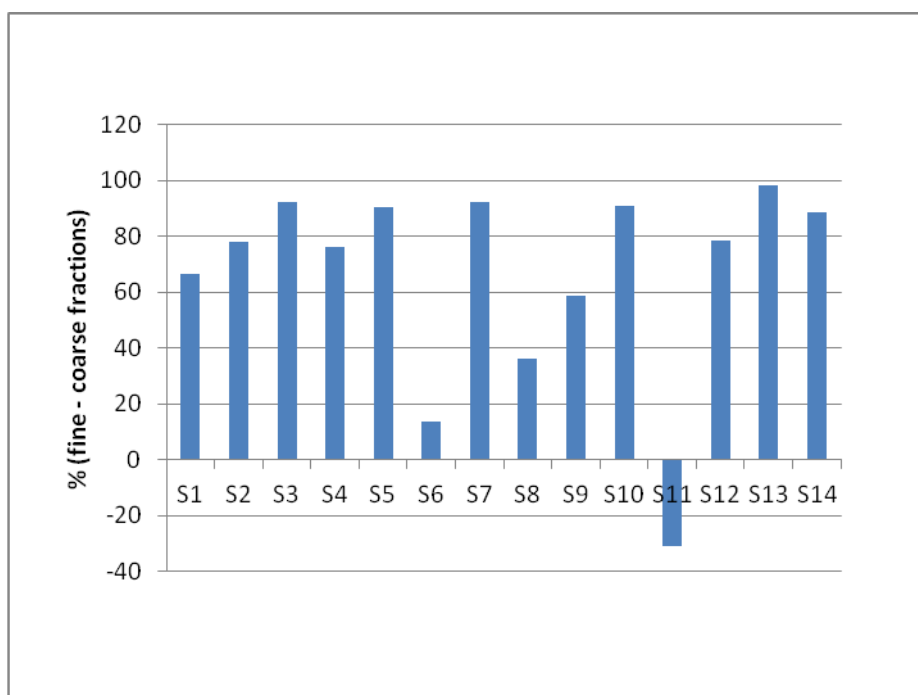


Fig. 5. Percentage difference between the fine and coarse fractions in the studied samples.

Pearson's correlation coefficients were calculated for the thermogravimetric data, grain size and organic matter (OM, Table 1) in the studied sediments. A significant positive correlation ($p < 0.01$) was found between the fine fraction *vs.* W_1 ($r = 0.8$) and OC ($r = 0.70$) and between coarse particles *vs.* W_2 ($r = 0.80$), meaning that samples with $(W_2 - W_1) < 0$ showed a larger fine fraction and OM content (e.g. S14 with 94.33% and 11.70%, respectively). Samples with high W_2 values had a larger coarse fraction (e.g. S11 with 34.55% and 5.01%, respectively).

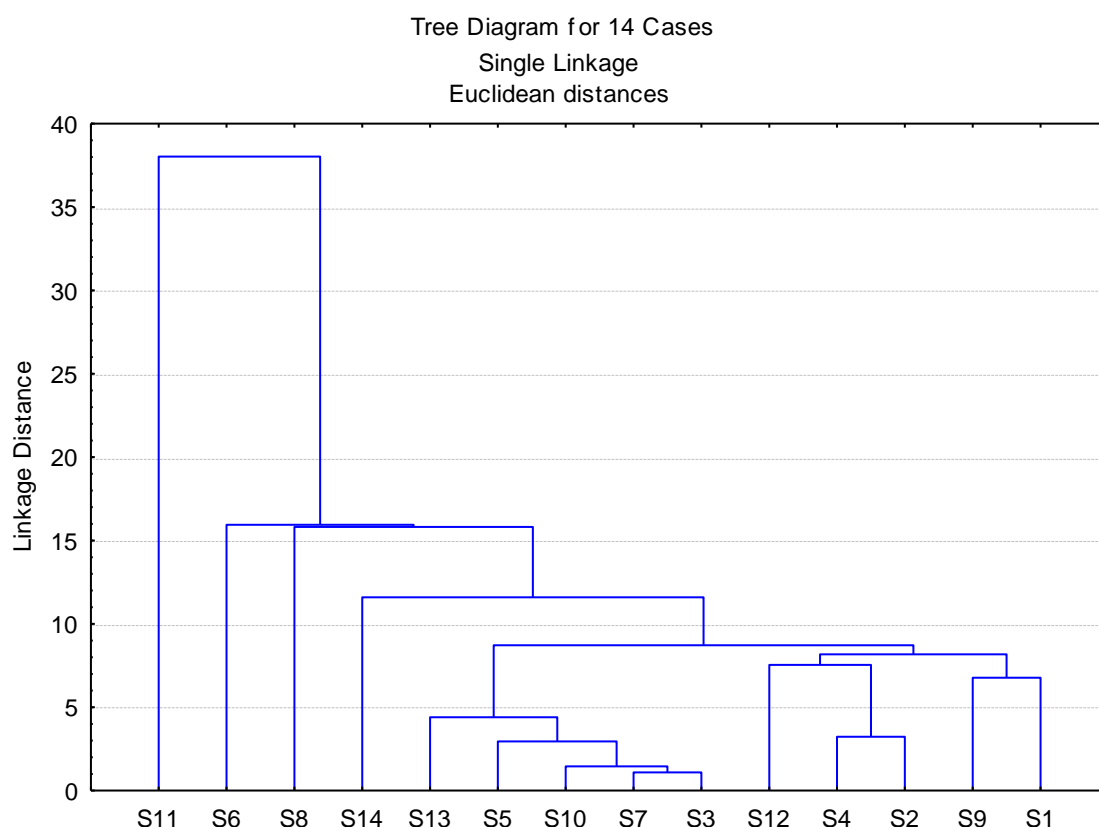


Fig. 6. Dendrogram showing station groups formed by group averaging cluster analysis of the elemental concentrations

Cluster analysis was used to group sediments based on these five parameters (% fine, % coarse, W_1 , W_2 and OM). Fig. 6 shows an isolated sediment (S11) and two station groups. The first major grouping was formed by several stations (S3, S5, S7, S10 and S13) with a very similar content of fine sediments, while the second group was formed by five samples (S1, S2, S4, S9 and S12); another nearby sediment is also shown (S14), characterized by a high fine fraction and OM. These stations are characterized by their shallow waters, low rate of water renewal and the preponderance of sedimentation phenomena, associated with very fine sediment. These zones have a greater

anthropogenic influence and, consequently, are closer to sources of contamination. Finally, several sediments showed independent behavior (S6 and S8) with a lower percentage of fine particles.

3.4. Correlating data

One conclusion could be that samples with a positive difference ($W_2 - W_1$) will be less contaminated by metals than those with a negative difference. To prove this hypothesis, the pollution load index (PLI) was correlated with the thermal results.

One way to correlate thermal results and PLI is to develop a 3D graphic (Fig. 7), where the values for W_1 , W_2 and PLI are represented on the x, y and z axes, respectively. The sediments were distributed in two groups: (1) stations with the highest PLI and W_1 values, characterized by significant organic matter and metal contents, were grouped together and correspond with the right side of the 3D graphic (Fig. 7), and (2) samples with a smaller PLI and W_1 , placed on the left of the diagram, typically correspond to sandy sediments which retained low metal loads. Finally, in order to check the accuracy of the thermal results, a standard marine sediment was used (PACS-2) (NRC), which presents a high fine particle composition and an elevated heavy metal content, as evidenced by the high PLI (Table 3).

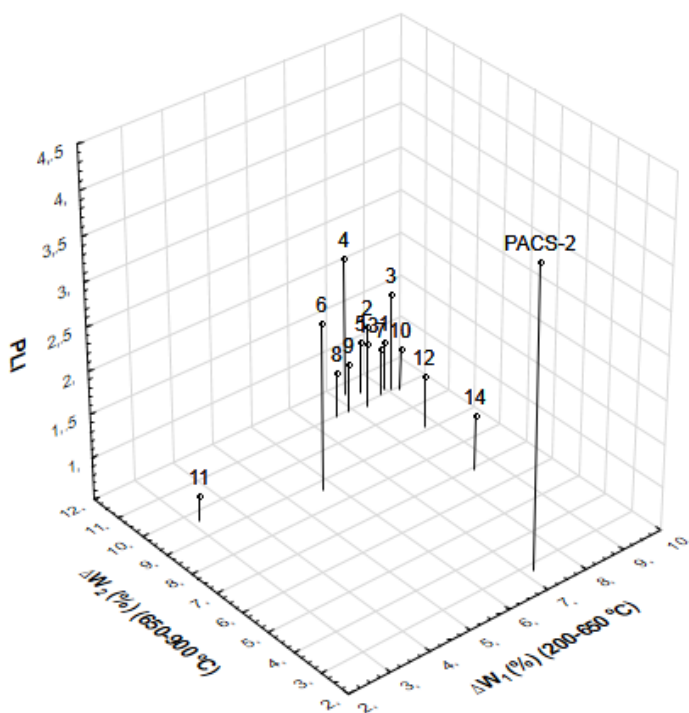


Fig.7. Distribution of polluted sediments in a 3D diagram based on thermogravimetric analysis.

The sandy sediment (S11) is located on the left of the Cartesian diagram, and showed the lowest PLI, while the rest of the stations showed higher PLI values, a prevailing fine granulometric composition and were located on the right side of the diagram. This result is coincident with the station grouping performed by cluster analysis.

An exceptional sample (S6) must be taken into account, as it is located on the right side of the diagram, with similar mud and sand fractions and relatively high results for both organic matter and heavy metals, probably due to its location next to a cement factory.

From the results of our FTIR spectra, we conclude that the formation of metal carboxylates occurs in sediments, indicating that the contamination of these sediments is mainly of anthropogenic origin. We also confirmed that the two weight losses (W_1 and W_2) seen in the TG analysis correspond mainly to the presence of carbon compounds present in the decomposition stage of organic matter (W_1) and carbonates released by the volatilization of different kinds of carbonates (W_2).

4. Conclusions

FTIR, TG and DTG were used to evaluate sediments next to littoral zones. FTIR spectroscopy combined with multivariate data analysis and thermal methods was a useful tool to assess metal carboxylates in sediments and to compare them with current materials. These analytical methods are promising for use in the assessment of metal pollution in port sediments due to their comprehensive information and readily available evaluation tools based on statistical methods.

Moreover, this method could serve as a simple screening technique for contaminated sediments. In this way, the use of thermogravimetry and ATR-FTIR could alert authorities to possible contamination incidents that would require a more in-depth sediment characterization.

Although these results are estimations, the method offers a series of advantages over other standard methods of analysis such since (1) it allows monitoring of an area with low costs, reduced time requirements and with little equipment, for example at a spill site and/or (2) it allows for pre-selecting highly contaminated sediments, such as in environmental monitoring programs or dredging channels to ports.

Acknowledgements

This research was financially supported by the Spanish International Development Cooperation Agency (AECID) within the framework of the Program of Interuniversity and Scientific Research Cooperation between Spain and Morocco, Projects No. A/023497/09 and A/032075/10.

References

- Blasco, J., Sáenz, V., & Gómez-Parra, A., 2000. Metal fluxes at the sediment-water interface of three coastal ecosystems from south-west of the Iberian Peninsula. *The Science of the Total Environment*, 247, 189–199.
- Chapman, P.M., Wang, F., 2001. Assessing sediment contamination in estuaries. *Environmental Toxicology and Chemistry*; 20: 3-22. DOI:10.1002/etc.5620200102.
- Chen, C.W., Kao, C.M., Chen, C.F., Dong, C.D., 2007. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbour, Taiwan. *Chemosphere*, 66, 1431-1440.
- Crompton, T.R. Determination of Metals and Anions in Soils, Sediments and Sludges, Taylor & Francis Books Ltd., United Kingdom, 2001.
- Donard, O. F. X., Lespes, G., Amouroux, D., Morabito, R., 2001. Organic compounds in the environment: Still a most critical issue. *Trace Element Speciation for Environment, Food and Health*, 142-175.
- Ferrase, JH., Chavez, S., Arlabosse, P., Dupuy, N., 2003. Chemometrics as a tool for the analysis of evolved gas during the thermal treatment of sewage sludge using coupled TG–FTIR. *Thermochimica Acta*. 404(1–2):97-108.
- Förstner, U. & Wittman, G.T.W., 1983. *Metal Pollution in the aquatic environment*. Singer-Verlang, Berlin.
- Hakanson, L., 1980. Ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach. *Water Research*, 14, 975-1001.
- Horowitz, A., 1988. A review of physical and chemical partitioning of inorganic constituents in sediments. In: *the role of sediments in the chemistry of aquatic systems*. Proceedings of the Sediment Chemistry Workshop (Edited by Horowitz A.J: and Bradford W.L.) US Geological Survey 969.
- Hung, J.J. & Hsu, C.L., 2004. Present state and historical changes of trace metal pollution in Kaoping coastal sediments, southwestern Taiwan. *Mar. Pollut. Bull.*, 49, 986-998.
- Jenne, E.A., Kennedy, V.C., Burchard, J.M., 1980. Sediment collection and processing for selective extraction and for total trace metal analyses. In: *Contaminants and Sediments* (Ed. by R.A. Baker), Ann Arbor Science Publishers Inc., Michigan. 2, 169-189.
- Kotoky, P., Bezbaruah, D., Baruah, J., Borah, G.C., Sarma, J.N., 2006. Characterization of clay minerals in the Brahmaputra River sediments, Assam, India. *Current Science*. 91, 1247-1250.
- Kovac, N., Faganeli, J., Bajt, O., Orel, B., Surca Vuk, A., 2005. Investigation of sediment samples from the Gulf of Trieste (northern Adriatic) by FTIR spectroscopy. *Materials and Geoenvironment*. 52, 81-85.

- Larkin, Peter. 2011. Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. Elsevier.
- Linnik, P.M., Zubenko, I., 2000. Birch et al., 1996; Role of bottom sediments in the secondary pollution of aquatic environments by heavy-metal compounds. Lakes and reservoirs: research and management. 25: 11-21. DOI:10.1046/j.1440-1770.2000.00094.x
- López-Capel, E., Sohi, S., Gaunt, J.L., and Manning, D.A.C. (2005). Use of thermogravimetry–differential scanning calorimetry to characterize modelable soil organic matter fractions. American Journal of Soil Science Society. 69, 136-140.
- López-Capel, E., Rosa J.M., González-Vila, F, J., González-Pérez, J.A., and Manning, D., 2006. Elucidation of different forms of organic carbon in marine sediments from the Atlantic coast of Spain using thermal analysis coupled to isotope ratio and quadruple mass spectrometry. Organic Geochemistry 37, 1983-1994.
- Lwanga, M.S., Kansiime, F.; Denny, D. Scullion, J., 2003. Heavy metals in Lake George, Uganda, with relation to metal concentrations in tissues of common fish species. Hydrobiologia. 499, Issue 1-3, pp 83-93.
- Magalhães WLE, Job A.E., Ferreira C.A., da Silva H.D., 2008. Pyrolysis and combustion of pulp mill lime sludge. J Anal Appl Pyrolysis. 82(2):298-303.
- Morillo, J., Usero, J., & Gracia, I. 2002. Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). Environment International, 28, 263–271. doi:10.1016/S0160-4120(02)00033-8.
- Morillo, J.; Usero, J.; Gracia, I. 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. Chemosphere. 55: 431–442.
- Moros J.; Barciela-Alonso, M.c.; Pazos-Capeáns, P.; Bermejo-Barrera, P. Peña-Vázquez, E.; Garrigues, S. de la Guardia, M., 2008. Characterization of estuarine sediments by near infrared diffuse reflectance spectroscopy. Analytica Chimica acta, 113–127.
- Moros, J., Cassellab, R.J.; Barciela-Alonso, M.c.; Moreda-Piñeiro, A.; Herbello-Hermeloc, P.; Bermejo-Barrera, P.; Garrigues, S.; de la Guardia, M., 2010. Estuarine sediment quality assessment by Fourier-transform infrared spectroscopy. Vibrational Spectroscopy 53: 204–213.
- Muntjeer Ali.; Akansha, Bhatia; Kazmi, A.A.; Naseem Ahmed. 2012. Characterization of high rate composting of vegetable market waste using Fourier transform-infrared (TG-IR) and thermal studies in three different seasons. Biodegradation. 23, 231-242. DOI 10.1007/s10532-011-9502-0.
- Oliveira Silva J, Filho GR, da Silva Meireles C, et al. (2012). Thermal analysis and FTIR studies of sewage sludge produced in treatment plants. The case of sludge in the city of Uberlândia-MG, Brazil. Thermochimica Acta. 528(0):72-75.
- Oudghiri, F., García-Morales, J.L., Rodríguez-Barroso, M.R., Rapid screening of estuarine sediments properties using thermogravimetric analysis and attenuated total reflectance (ATR) by Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry. Under review.
- Plante, A.F.; Pernes, M.; Chenu, C., 2005. Changes in clay-associated organic matter quality in a C depletion sequence as measured by differential thermal analyses. Geoderma. 129: 186–199.
- Rodier, Jean, 1997. L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduares, eau de mer, 8ème édition. Editorial Omega.
- Rodríguez-Barroso, M.R.; Ramírez-del Solar, M.; Blanco, E.; Quiroga, J.M.; García-Morales, J.L., 2006. Thermal analysis in the evaluation of sediment pollution. Environmental Technology, 27, 1001–1009.

- Rodríguez-Barroso, M.R.; Ramírez-del Solar, M.; Blanco, E.; Quiroga, J.M.; García-Morales, J.L., 2008. Qualitative estimation of heavy metals in marine sediment using thermal analysis. *Soil and Sediment Contamination: an Internacional Journal*. 17, 107-120.
- Rodríguez-Barroso, M. R.; Benhamou, Y.; El Moumni, B.; El Hatimi, I.; García Morales, J.L., 2009a. Evaluation of metal contamination in sediments from north of Morocco: geochemical and statistical approaches. *Environ Monit Assess* 159, 169–181.
- Rodríguez-Barroso, M.R.; Ramírez-del Solar, M.; Blanco, E.; Quiroga, J.M.; García-Morales, J.L. (2009b). Thermal gravimetry analysis assessed as an alternative method for characterization of sediment contamination. *Environmental Engineering Science*, 26, 279 – 287.
- Singh S, Wu C, Williams PT., 2012. Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques. *J Anal Appl Pyrolysis.*; 94(0):99-107.
- Sivakumar, S., Ravisankar, R., Raghu, Y., Chandrasekaran, A., Chandramohan, J., 2012. FTIR Spectroscopic Studies on Coastal Sediment Samples from Cuddalore District, Tamilnadu, India. *Indian Journal of Advances in Chemical Science*. 1, 40-46.
- Tomlinson, D.C.;Wilson, J.G.; Harris, C.R.; Jeffery, D.W., 1980. Problems in the assessment of heavy metals levels in estuaries and the formation of a pollution index.
- Tung, J.W.T.; Tanner, P.t., 2003. Instrumental determination of organic carbon in marine sediments. *Marine Chemistry* 80: 161– 170.
- Turekian, K. K., & Wedepohl, K. H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72, 175– 192.
- Zhang B, Xiong S, Xiao B, Yu D, Jia X., 2011. Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace. *Int J Hydrogen Energy*. 36(1):355-363.

Capítulo 4.3

*TG–FTIR analysis on pyrolysis and combustion of marine
sediment*

Análisis comparativo de TG–FTIR obtenidos por pirólisis y combustión de sedimentos marinos

Resumen

En este trabajo se han comparado mediante el análisis termogravimétrico (TG) acoplado con espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier (TG-FTIR) el desarrollo de la técnica a través de la pirólisis y la combustión del sedimento. Los resultados del TG mostraron que tanto la pirólisis como la combustión del sedimento presentan cuatro etapas de pérdida de peso. Los productos gaseosos obtenidos durante el desarrollo de su pirólisis fueron H_2O , CO_2 e hidrocarburos, mientras que en la combustión se generaron elevados volúmenes de CO_2 , además de cantidades minoritarias de H_2O , CO , $\text{C} = \text{C}$, $\text{C} = \text{O}$ y NH_3 . Mediante la comparación de las curvas de TG-FTIR para la pirólisis y la combustión, es posible evaluar el efecto de oxígeno en el intervalo de temperatura entre 200°C y 600°C , característico de las pérdidas de materia orgánica, que puede incidir en la tasa de volatilización de la materia orgánica presente en el sedimento.

TG–FTIR analysis on pyrolysis and combustion of marine sediment

F. Oudghiri*, J.L. García-Morales, J.M. Quiroga, M.R. Rodríguez-Barroso

Department of Environmental Technologies, Faculty of Marine and Environmental Sciences, University of Cádiz, C.P.11510, Puerto Real, Cádiz, Spain

*Corresponding Author:

Fatiha Oudghiri

Department of Environmental Technologies, Faculty of Marine and Environmental Sciences,
University of Cádiz, C.P.11510, Puerto Real, Cádiz, Spain fatiha.oudghiri@uca.es

ABSTRACT

In this paper, the pyrolysis and combustion of sediment have been compared using thermogravimetric analysis (TG) coupled with Fourier transform infrared spectrometry (TG-FTIR) analysis. The TG results showed that both the pyrolysis and combustion of sediment presented four weight loss stages, each. The evolving gaseous products during pyrolysis were H₂O, CO₂ and hydrocarbons, while combustion yielded considerable amounts of CO₂, in addition to H₂O, CO, C=C, C=O and NH₃. Comparing the pyrolysis and combustion TG-FTIR curves, it is possible to evaluate the effect of oxygen presence in the temperature range of 200 to 600°C, which increases the volatilisation rate of organic matter in sediment.

Keywords: Pyrolysis; Combustion; Sediment; TG-FTIR; Organic matter

1. Introduction

Thermogravimetric analysis (TG) has long been used in the study of organic matter in soils (Geyer et al., 2000; Siewert, 2004; Lopez-Capel et al., 2005), compost (Dell'Abate et al., 2000) and marine sediments (Lopez-Capel et al., 2006), and we have previously used TG to study the thermal behaviour of sediments from different areas (Rodríguez-Barroso et al., 2010). The combination of TG and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy provides a very useful tool for determining the decomposition stage and evolved products during an experiment. Based on the measurements conducted, it is possible to achieve a simultaneous quantitative and qualitative characterisation of the materials investigated (Pielichowski and Njuguna, 2005).

Extensive studies of soil amendment by fertilisation have been performed using thermogravimetric analysis coupled with Fourier transform infrared spectrometry (TG–FTIR) (Fernández et al., 2009, 2012), mainly with the purpose of testing and characterising degradation processes. Several authors (Baker et al., 2005; Barneto et al., 2009; Ahamad et al., 2012; Hani et al., 2012; Gao et al., 2013; Sanchez-Silva et al., 2013; Yan et al., 2013) have employed this technique in the study of thermal behaviour of various materials during pyrolysis and combustion.

This method offers the potential for the non-destructive, simultaneous, and real-time measurement of multiple gas phase compounds in a complex mixture. However, until now, this technique has not been used to compare the thermal degradation of sediment during pyrolysis and combustion.

In the present study, we compare the thermal degradation of sediments during pyrolysis and combustion, conducted under nitrogen and air atmospheres, respectively. The evolved volatile products were analysed and quantified by thermogravimetric/Fourier transform infrared (TG–FTIR) analysis. Moreover, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was also used to identify the types of chemical functional groups present in the sediment.

2. Material and methods

2.1. Sampling

The sediment sample used in this study was collected from Cadiz Port (South of Spain) using a Van Veen grab sampler. In the laboratory, sediment was analysed after applying the pretreatment recommended by Rodríguez-Barroso et al. (2006, 2008), which was used to eliminate chloride interferences before TG analysis. Pretreatment consisted of a prewash of the samples with distilled water under stirring and centrifugation to remove the supernatant. These samples were then dried for one hour at 105°C and ground before TG analysis.

2.2. Infrared analysis

The infrared spectrum of the absorbance of sediment was measured on a Perkin Elmer Spectrum 100™ FT-IR between 4000 and 650 cm⁻¹ by averaging 32 scans at a resolution of 8 cm⁻¹. The spectrum was obtained with respect to a background and under consistent measurement conditions.

2.3. TG-FTIR analysis

To simulate the thermal degradation process of sediment, some experiments were conducted using TG-FTIR instruments, in which both pyrolysis and combustion occurred.

For the hyphenated technique, a thermal analyzer, Perkin Elmer STA 6000, was coupled to a PerkinElmer Spectrum™ 100 infrared spectrometer by a TL 8000 transfer line with a 10 cm gas cell. The transfer line and gas cell were heated to 280 °C to avoid any risk of condensation among the heavier organic compounds.

Approximately 10 mg of sediment sample (< 2 mm) was placed in a ceramic (alumina, Al₂O₃) crucible and heated at a rate of 10 °C/min over a range of 100–900°C. The purge gases through the TGA were purified N₂ and artificial air at a flow rate of 25 ml/min with a balance purge of 25 ml/min. This combined rate of 50 ml/min was kept constant through the transfer line and cell. The FTIR was configured to continuously collect background-corrected spectra over a wave number range of 4000-450 cm⁻¹ for the

duration of the temperature program at a resolution of 8 cm^{-1} with four accumulations per spectrum.

In thermogravimetric analysis, the percentage of mass loss was calculated according to the equation below:

$$\text{Weight loss (\%)} = \left(\frac{m_i - m_a}{m_i} \right) \times 100$$

where m_i is the initial mass (mg) and m_a is the actual mass (mg).

2.4. Software analysis

The Pyris™ software was used to control the TGA, while TimeBase™ was used to collect and analyse the time-resolved IR data.

3. Results and Discussion

3.1. Characterisation of the sediment by FTIR

The results of the FTIR spectra obtained from sediment samples (Fig. 1) reveal the broad band located around 3430 cm^{-1} that can be attributed to the OH stretching of water molecules, which might be present in the organic fraction of sediments. The presence of kaolinite could explain the appearance of the two additional well defined bands at 3699 and 3620 cm^{-1} (Kotoky et al., 2006). The band at around 2940 cm^{-1} could be attributed to the C-H stretching of methyl ($-\text{CH}_3$) and methylene ($-\text{CH}_2-$) groups (Peter Larkin, 2011). The asymmetric stretching of metal carboxylate appears around 1643 cm^{-1} . This band is due to the interaction between the carboxyl group of organic and/or humic acids and metals. The small band at 999 cm^{-1} could be attributed to Si–O stretching of kaolinite (Abdel Gawad et al., 2012), while absorption bands located at 1433 , 873 and 712 cm^{-1} could be associated with the presence of calcite (Moros et al., 2010). Additionally, the presence of different carbonates could be responsible for the presence of vibrational bands located at 797 and 693 cm^{-1} (Kovac et al., 2005). The results obtained in this study compare favourably with those reported in the literature (Moros et al., 2010; Abdel Gawad et al., 2012).

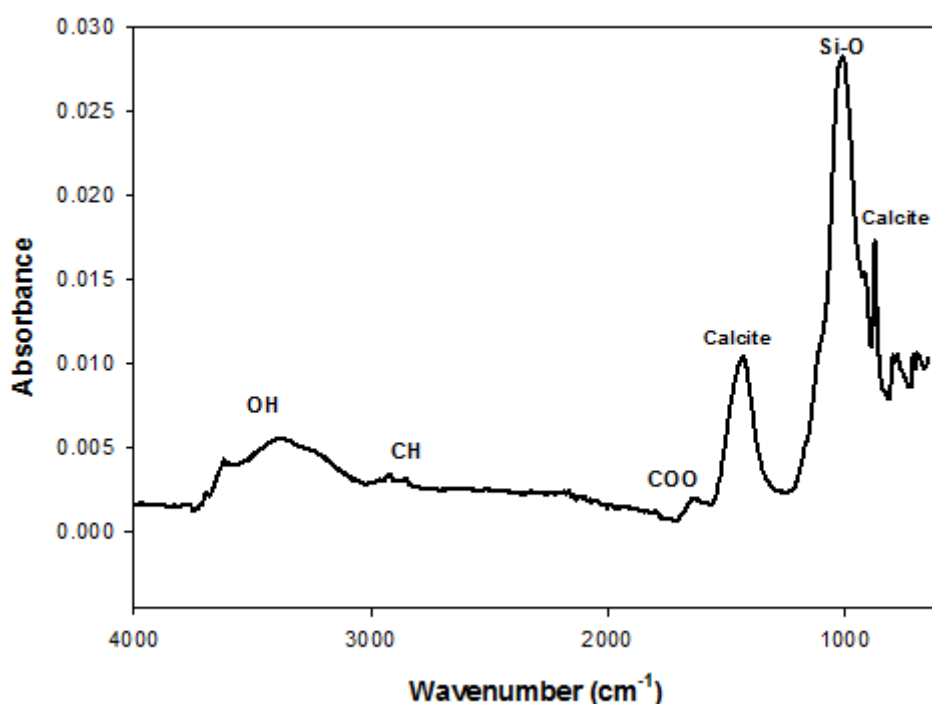


Fig. 1. FTIR absorption spectrum of the studied sediment.

3.2. Thermogravimetric analysis

The thermogravimetric and differential thermogravimetric curves (DTG) during pyrolysis and combustion of sediment at a heating rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ are presented in Figs. 2a (under nitrogen atmosphere) and 2b (under air atmosphere). Four stages of thermal decomposition were derived: $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$, $200\text{--}400^{\circ}\text{C}$, $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$ and $600\text{--}900^{\circ}\text{C}$. The calculated values from TG and DTG are given in Table 1, i.e., the characteristic temperatures and weight losses ($W_{\infty} \%$) in every temperature stage of the degradation under nitrogen and air atmospheres.

The results of sediment pyrolysis, shown in TG-DTG curves (Fig. 2a), are summarised in Table 1. The first decomposition stage (100 to 142.9°C), with a weight loss of 0.6% , corresponds to the chemically bound water and hygroscopic water of salts and organic matter (Schnitzer et al., 1964; Liptay, 1974; Gaál et al., 1994). In the second stage (200 to 400°C), the weight loss (1.8%) was mainly due to the dehydrogenation and decarboxylation of organic matter, while the weight loss (4.1%) in the third decomposition stage ($400\text{--}561^{\circ}\text{C}$) might be associated with the dehydroxylation of clay minerals (Plante et al., 2005; Lopez-Capel et al., 2006). In the last stage ($600\text{--}750^{\circ}\text{C}$), a

major weight loss of 7.2% corresponds to carbonate-associated inorganic compounds (Lopez-Capel et al., 2005). A total weight loss of 13.7% of sample weight was observed in the pyrolysis process.

Table1. Calculated values from the TG–DTG analysis.

Temperature range (°C)	Stage	Characteristic temperatures	TG–DTG	
			Pyrolysis	Combustion
100-200	I	Ti (°C)	100.0	100.0
		Tm (°C)	116.0	120.0
		Tf (°C)	142.9	148.1
		ΔT (°C)	42.9	48.1
		$W_{\infty}\%$	0.6	0.6
200-400	II	Ti (°C)	200.0	200.0
		Tm (°C)	-	317.0
		Tf (°C)	400.0	400.0
		ΔT (°C)	200.0	200.0
		$W_{\infty}\%$	1.8	2.9
400-600	III	Ti (°C)	400.0	400.0
		Tm (°C)	487.0	489.0
		Tf (°C)	561.0	600.0
		ΔT (°C)	161.0	200.0
		$W_{\infty}\%$	4.1	4.9
600-900	IV	Ti (°C)	600.0	600.0
		Tm (°C)	700.0	720.0
		Tf (°C)	750.0	750.0
		ΔT (°C)	150.0	150.0
		$W_{\infty}\%$	7.2	6.2

These values are the average of three measurements. Ti = initial thermal degradation temperature; Tm = temperature at the maximum degradation rate; Tf = final thermal degradation temperature; $W_{\infty}\%$ = weight loss (%); ΔT = temperature range between the initial thermal degradation and the temperature at the maximum degradation rate.

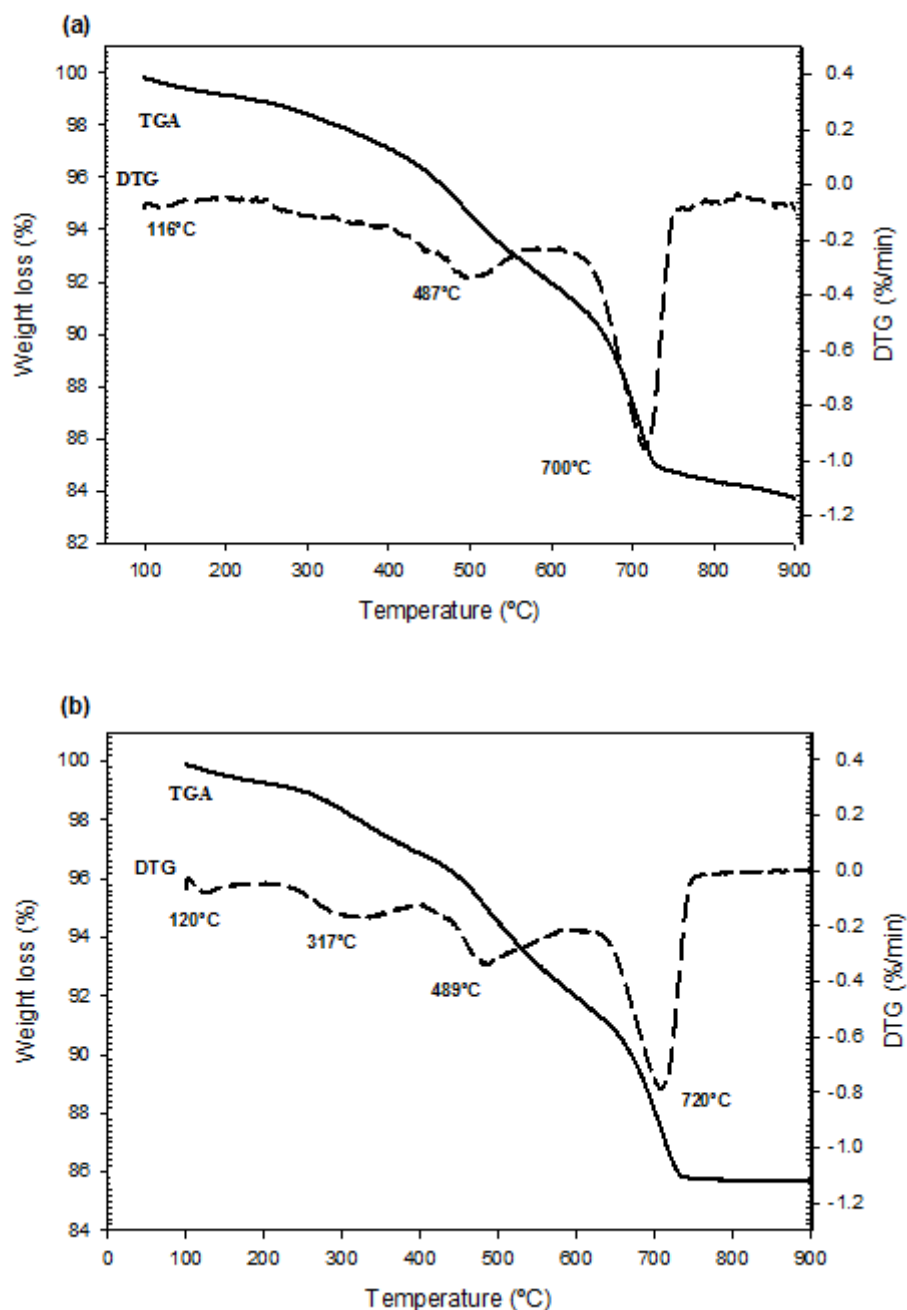


Fig. 2. TG and DTG curves of sediment at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under nitrogen atmosphere (a) and air atmosphere (b).

In the presence of oxygen, except for a simple degradation process similar to pyrolysis, a thermochemical process combining thermal and oxidative effects develops simultaneously. Table 1 summarises the results of sediment combustion, which are also shown in the TG-DTG curves (Fig. 2b). The first weight loss thermal decomposition, occurring between 100 and 148.1°C (0.6%), is similar to that of pyrolysis and is mainly due to the chemically bound water and hygroscopic water of salts and organic matter

(Schnitzer et al., 1964; Liptay, 1974; Gaál et al., 1994). The second stage (200-400°C), with a weight loss of 2.9%, corresponds to the decarboxylation and oxidation of organic matter, in which some organic matter is oxidised directly within the sample and in which many low molecular weight hydrocarbons are released and burned. The third stage appears at the temperature range of 400-600°C, with a weight loss of 4.9%, which is mainly due to the combustion of different and more recalcitrant classes of organic matter (Lopez-Capel et al., 2006; Mecozzi et al., 2008) and/or the formation of oxalates. The last stage (600-750°C) is similar to that of pyrolysis; the weight loss (6.2%) can be attributed to the decomposition of carbonates. A total weight loss of 14.6% was observed in the combustion process.

3.3. Evolved gases

3.3.1. Pyrolysis analysis

The data from the TG-FTIR experiment take the form of a series of infrared spectra in temporal sequence. In accordance with the temperature programme in the TG experiment, temperature is assigned to the time axis. The three-dimensional (3D) FTIR diagrams of gaseous products generated from the pyrolysis of sediment are shown in Fig. 3. The resulting wave number, absorbance and temperature data thus obtained can be used to identify the gases evolved using their specific absorption bands.

In accordance with the TG data in Fig. 2a, the characteristic values of spectra obtained at 116°C, 487°C, 700°C and 850°C are shown in Fig. 4 and Table 2. The following gaseous species were quantified by the spectra: water vapour, carbon dioxide and aliphatic compounds.

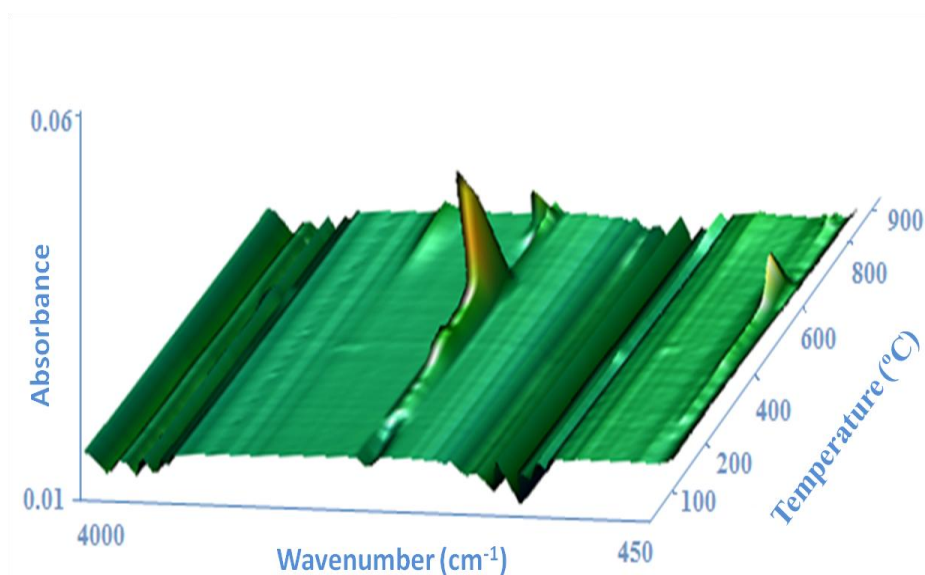


Fig. 3. Three-dimensional FTIR spectra of gases resulting from the pyrolysis of sediment at a heating rate of 10 °C/min.

Table 2. Reported FTIR peaks for gases evolved from sediment pyrolysis and combustion, with their temperature ranges and maximum peak intensity temperatures.

Name	Pyrolysis			Combustion			Reference
	wavenumber (cm ⁻¹)	T _{start} (°C)-T _{finish} (°C)	T _{peak} (°C)	Wavenumber (cm ⁻¹)	T _{start} (°C)-T _{finish} (°C)	T _{peak} (°C)	
Water multiplet	1900-1300 and 4000-3500	100-870	116, 487, 700, 850	1900-1300 and 4000-3500	100-750	120, 317, 489, 720	Mocanu et al., 2012
Carbone dioxide (CO ₂)	2400- 2240 and 669	295-870	487, 700, 850	2400- 2240 and 669	280-756	317, 489, 720	Magalhaes et al., 2008
Carbone monoxide (CO)	-	-	-	2240-2060	250-500	317,489	Mocanu et al., 2012
C=O stretching vibration	-	-	-	1700-1600	250-600	317, 489	This study
C=C stretching vibration	-	-	-	1600-1420	250-750	317, 489, 720	This study
C-H absorptions	3000-2880	830-870	850	-	-	-	Geyer et al., 2000
Ammonia (NH ₃)	-	-	-	736-850	200-600	317, 489	This study

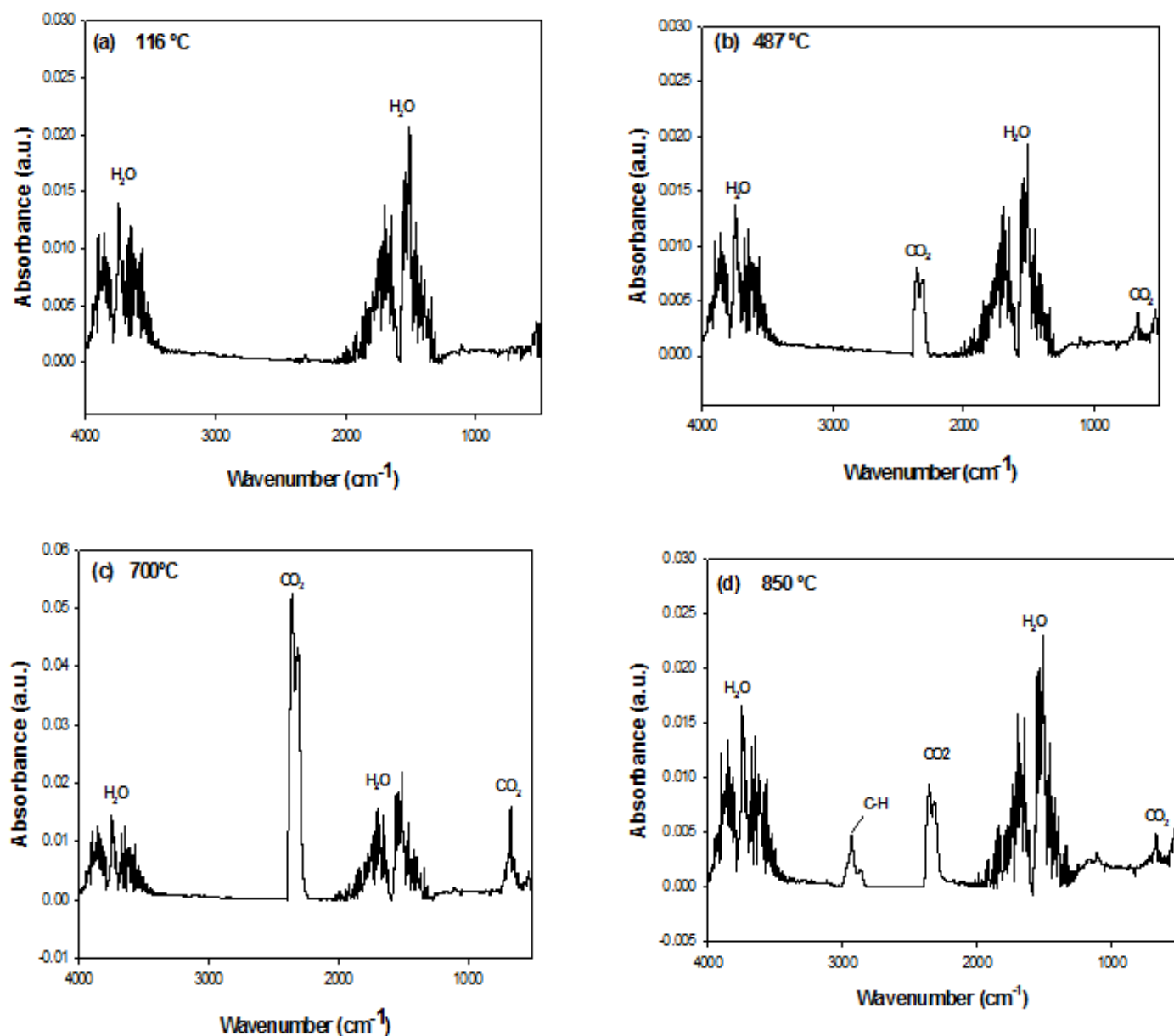


Fig. 4. FTIR spectra obtained for gases evolved from the pyrolysis of sediment after heating to 116 °C (a); 487 °C (b); 700 °C (c) and 850 °C (d).

As observed in Fig. 4, the evolved gases of sediment pyrolysis were identified by their characteristic absorbances. In the initial pyrolysis stage (at 116°C), several broad bands were observed in the wave numbers 4000-3500 cm⁻¹ and 1900-1300 cm⁻¹; these bands are attributed to the stretching vibration of the O-H bond, which is related to H₂O release. When the temperature increased to 487°C and 700°C, two large peaks appeared in the wave numbers 669 cm⁻¹ and 2400-2240 cm⁻¹, indicating the existence of CO₂; the absorption bands of water were also observed. When the temperature reached 850°C,

absorption was observed in the range of 3000-2880 cm^{-1} , which was related to C-H stretching bands from aliphatic compounds; the absorption bands of water and CO_2 were also observed.

According to the TG data (Fig. 2a) and FTIR spectra (Fig. 4), the emission of water vapour between 100 and 850°C (Figs. 4a-4d) was associated with moisture and water vapour produced during the decomposition of carbonates. At temperatures between 400 and 600°C, the release of CO_2 and H_2O (Fig. 4b) was in agreement with the weight loss thermogravimetric data and should be attributed to the catalytic degradation of organic matter containing alkaline earth metal cations (e.g., the decarboxylic reaction of carboxylic acid salts). At approximately 700°C, a sharp peak of CO_2 (Fig. 4c) was registered, mainly due to the decomposition of carbonates, which accounts for the weight loss in the thermogravimetric data. At higher temperatures, at approximately 850°C (Fig. 4d), water vapour, aliphatic compounds and CO_2 were observed, which might be due to the residual organic matrix.

3.3.2. Combustion analysis

Fig. 5 plots the 3D FTIR spectrum of the evolved gases of sediment combustion. In this figure, it can be observed that four clear reaction stages exist in the combustion process. The first one appears between 100 and 200 °C. The second stage occurs between 200 and 400 °C and reaches a maximum value at 317 °C. The third reaction stage appears in the range 400-600 °C, reaching a maximum value at 489 °C, and the last stage appears in the temperature range of 600–900 °C, reaching a maximum value at 720 °C. The observed absorbance spectra are in agreement with the weight loss observed in the TG curve of sediment combustion (Fig. 2b).

The FTIR spectra (4000-450 cm^{-1}) of evolved gases at different temperatures during sediment combustion are shown in Fig. 6. Four spectra were selected in this study. Water was generated by the stretching vibration of O-H bonds, which was confirmed by the appearance of broad bands at 4000-3500 and 1900-1300 cm^{-1} . The characteristic infrared absorbance in the wave numbers 2400-2240 cm^{-1} and 669 cm^{-1} indicated the existence of carbon dioxide, while carbon monoxide was found in wave numbers 2240-2060 cm^{-1} . Absorption bands at 850-736 cm^{-1} were assigned to ammonia (NH_3). The bands at 1700-1600 cm^{-1} are the stretching vibration bands of C=O in some carbonyl

compounds, including ketones, acids, aldehydes and esters. The peaks at $1600\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ are mainly attributed to the C=C stretching vibration in aromatic rings.

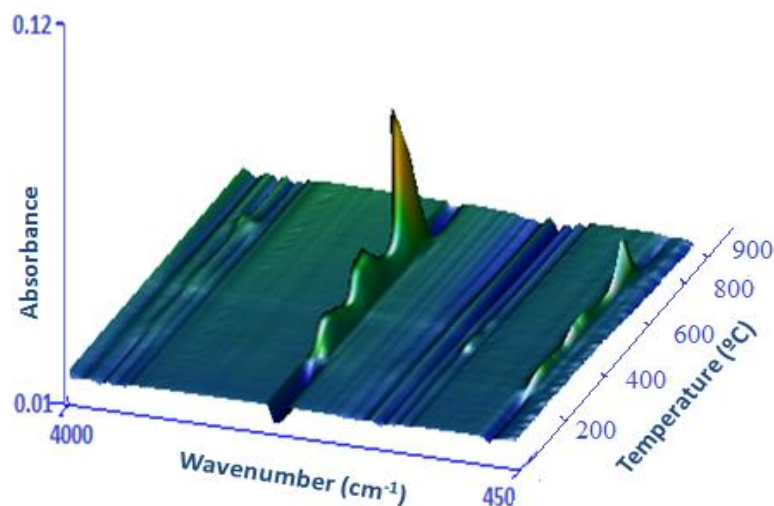


Fig. 5. Three-dimensional FTIR spectra of gases resulting from the combustion of sediment at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

According to the TG data (Fig. 2b) and FTIR spectra (Fig. 6), the first stage of the temperatures between 100 and $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspond to the emission of water vapour associated with moisture and combustion of volatiles. At the second and third stages ($200\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$), the curves of evolved gases (Figs. 6b-6c) revealed the presence of H_2O , CO_2 and CO , as well as small amounts of some organic volatile compounds such as aldehydes and acids ($\text{C}=\text{O}$), alkenes ($\text{C}=\text{C}$) and ammonia (NH_3). In this period, the emission of CO_2 is sharper, which might be due to the combustion of organic carbon. Furthermore, the emission of CO was associated with the incomplete combustion of carbon ($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2/\text{CO}$). The NH_3 release would correspond to the oxidation of organic nitrogen compounds. The weak peaks of H_2O , alkanes ($\text{C}=\text{C}$) and ($\text{C}=\text{O}$) showed few gases forming in these stages, which could be related to the solid residue after combustion. As the temperatures increased to $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ (last stage), an increased sharp peak of CO_2 (Fig. 6c) was observed, mainly due to the decomposition of carbonates.

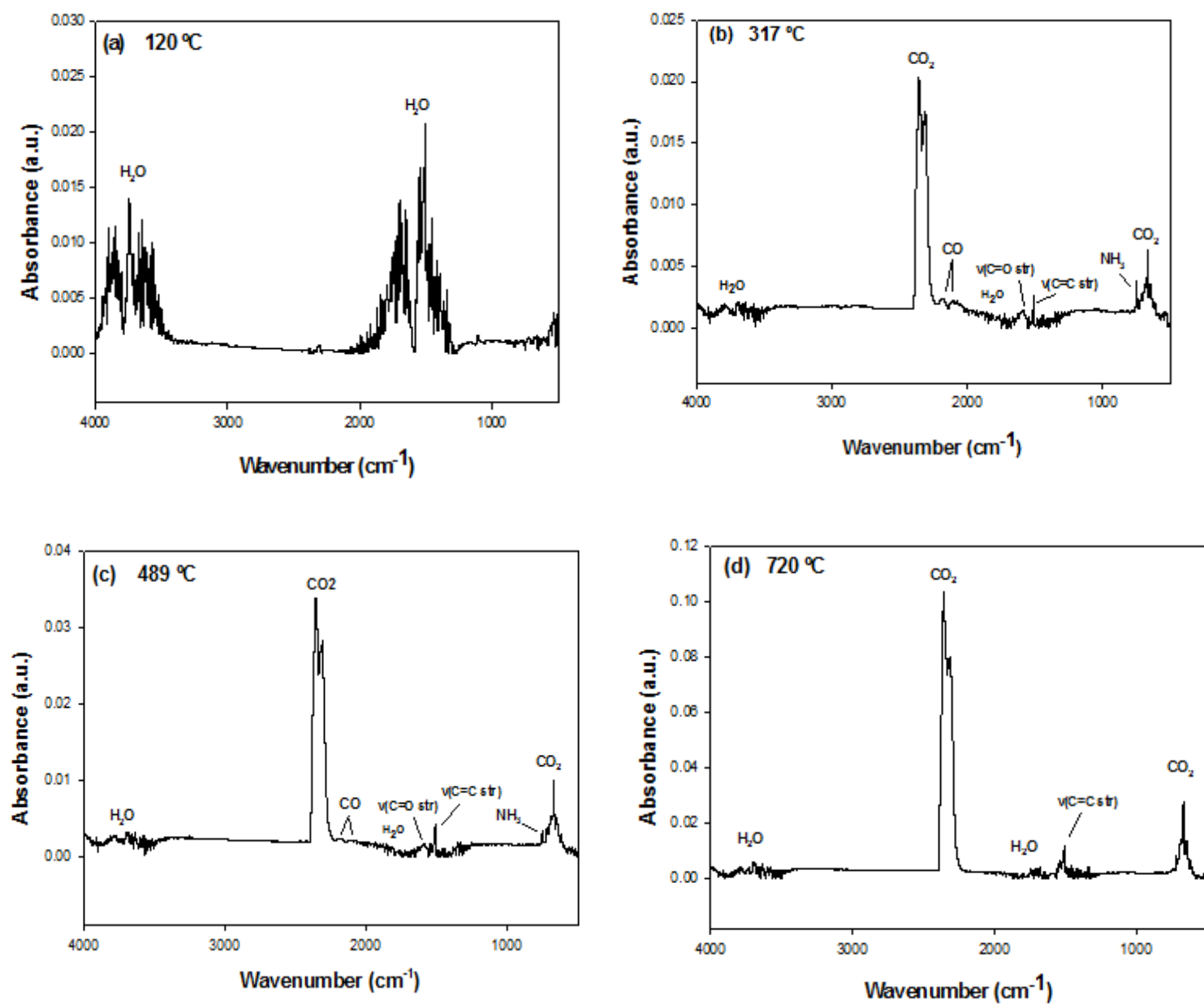


Fig. 6. FTIR spectra obtained for gases evolved from the combustion of sediment after heating to 120 °C (a); 317 °C (b); 489 °C (c) and 720 °C (d).

By comparing pyrolysis and combustion TG/DTG-FTIR curves, it is possible to evaluate the effect of oxygen presence on the gas emission between 200 and 600 °C: oxygen increases the volatilisation rate of organic matter in sediment. As expected, the content of CO₂ in the combustion process was the highest; CO, C=O, C=C and NH₃ were also released. Thus, the average weight loss rate during combustion (7.8%) is higher than that observed during pyrolysis (5.9%).

4. Conclusion

TG-FTIR are complementary analytical methods capable of providing valuable qualitative analysis of the gaseous volatile species evolved during pyrolysis and combustion. By analysing and comparing the thermogravimetric data and gaseous product emissions obtained by TG-FTIR for sediment samples, the following conclusions can be drawn:

- The decomposition of sediment organic matter during combustion is slightly greater than that during pyrolysis, which occurs in the range of 200-600 °C and is mainly due to increases in the volatilisation rate of sediment organic matter caused by the presence of oxygen.
- The volatile organic matter in sediment erupts in one stage during pyrolysis, while the combustion of organic matter in sediment can be divided into two stages: the first stage is mainly the thermal oxidative degradation of organic matter, while the second stage is the oxidation of organic carbon produced in the first stage.
- The evolving gaseous products during pyrolysis were H₂O, CO₂ and hydrocarbons, while combustion showed considerable amounts of CO₂, in addition to H₂O, CO, C=C, C=O and NH₃.

Acknowledgements

This research was financially supported by the Spanish International Development Cooperation Agency (AECID) within the framework of the Program of Interuniversity and Scientific Research Cooperation between Spain and Morocco, Projects No. A/023497/09 and A/032075/10.

References

- Abdel-Gawad, F.Kh., Ibrahim, HS., Ammar, NS., Ibrahim, M., 2012. Spectroscopic analyses of pollutants in water, sediment and fish. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 97, 771–777.
- Ahamad, T., Alshehri, S.M., 2012. TG-FTIR-MS (Evolved Gas Analysis) of bidi tobacco powder during combustion and pyrolysis. *Journal of Hazardous Materials* 199-200, 200-208.
- Baker, R.R., Coburn, S., Liu, C., Tetteh, J., 2005. Pyrolysis of saccharide tobacco ingredients: a TGA–FTIR investigation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74, 171-180.
- Barneto, A.G., Carmona, J.A., Alfonso, J.E.M., Blanco, J.D., 2009. Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86, 108-114.
- Dell'Abate, M.T., Benedetti, A., Brookes, P.C., 2003. Hyphenated techniques of thermal analysis for characterisation of soil humic substances. *Journal of Separation Science*, 26, 433-440.
- Fernández, J.M., Plaza, C., Polo, A., Plante, A.F., 2012. Use of thermal analysis techniques (TG–DSC) for the characterization of diverse organic municipal waste streams to predict biological stability prior to land application. *Waste Management* 32, 158-164.
- Fernández, J.M., Senesi, N., Plaza, C., Brunetti, G., Polo, A., 2009. Effects of composted and thermally dried sewage sludges on soil and soil humic acid properties. *Pedosphere* 19, 281-291.
- Gaál, F., Szöllösy, I., Arnold, M., Paulik, F., 1994. Determination of the organic matter, metal carbonate and mobile water in soils simultaneous TG, DTG, DTA and EGA techniques. *Journal of Thermal Analysis* 42, 1007 – 1016.
- Geyer, W., Hemidi, F.A.H., BruÈggemann., L., Hanschmann, G., 2000. Investigation of soil humic substances from different environments using TG-FTIR and multivariate data analysis. *Thermochimica Acta* 361, 139-146.
- Gao, N., Li, A., Quan, C., Du, L., Duan, Y., 2013. TG-FTIR and Py-GC/MS analysis on pyrolysis and combustion of pine sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 100, 26-32.
- Kotoky, P., Bezbaruah, D., Baruah, J., Borah, G.C., Sarma, J.N., 2006. Characterization of clay minerals in the Brahmaputra River sediments, Assam, India. *Current Science* 91, 1247 – 1250.
- Kovac, N., Faganeli, J., Bajt, O., Orel, B., Surca Vuk, A., 2005. Investigation of sediment samples from the Gulf of Trieste (northern Adriatic) by FTIR spectroscopy. *Materials and Geoenvironment*. 52, 81–85.
- Liptay, G., 1974. Atlas of thermoanalytical curves. Akademiai Kiado, Budapest.
- López-Capel, E., Sohi, S., Gaunt, J.L., and Manning, D.A.C., 2005. Use of thermogravimetry–differential scanning calorimetry to characterize modelable soil organic matter fractions. *American Journal of Soil Science Society* 69, 136-140.
- Lopez-Capel, E., de la Rosa-Arranz, J.M., González-Vila, F.J., González-Perez, J.A., Manning, D.A.C., 2006. Elucidation of different forms of organic carbon in marine sediments of the Atlantic Coast of Spain using thermal analysis coupled to isotope ratio and quadrupole mass spectrometry. *Organic Geochemistry* 37, 1983-1994.
- Magalhães, W.L.E., Job, A.E., Ferreira, C.A., da Silva, H.D., 2008. Pyrolysis and combustion of pulp mill lime sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82, 298-303.
- Mecozzi, R., Palma, L.D., Filippis, P.D., 2008. Effect of modified Fenton treatment on the thermal behavior of contaminated harbor sediments. *Chemosphere* 71, 843-852.

- Mocanu, A. M., Moldoveanu, C., Odochian, L., Paius, C. M., Apostolescu, N., Neculau, R., 2012. Study on the thermal behavior of casein under nitrogen and air atmosphere by means of the TG-FTIR technique. *Thermochimica Acta* 546, 120-126.
- Moros, J., Cassella, R.J., Barciela-Alonso, M.C., Moreda-Piñeiro, A., Herbello-Hermelo, P., Bermejo-Barrera, P., Garrigues, S., de la Guardia, M., 2010. Estuarine sediment quality assessment by Fourier-transform infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* 53, 204–213.
- Peter Larkin, 2011. *Infrared and raman spectroscopy : principles and spectral interpretation*. Elsevier.
- Pielichowski, K., Njuguna, J., 2005. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*, first ed. Rapra Technology Limited, United Kingdom.
- Plante, A.F., Pernes, M., Chenu, C., 2005. Changes in clay-associated organic matter quality in a C depletion sequence as measured by differential thermal analyses. *Geoderma* 129, 186-199.
- Rodríguez-Barroso, M.R., Ramírez-del Solar, M., Blanco, E., Quiroga, J.M., García-Morales, J.L., 2006. Thermal analysis in the evaluation of sediment pollution. *Environmental. Technology* 27, 1001–1009.
- Rodríguez-Barroso, M.R., Ramírez-del Solar, M., Blanco, E., Quiroga, J.M., García-Morales, J.L., 2008. Qualitative estimation of heavy metals in marine sediment using thermal analysis. *Soil & Sediment Contamination. An International Journal* 17, 107–120.
- Rodríguez-Barroso, M.R., García-Morales, J.L., Ramírez-del Solar, M., Blanco, E., Quiroga, J. M., 2010. Thermal Analysis as a First Screening Method to Evaluate Potential Contamination. *Water, Air and Soil Pollution* 208, 173-182.
- Sait, H.H., Hussain, A., Salema, A.A., Ani, F.N. Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology* 118, 382-389.
- Sanchez-Silva, L., López-González, D., Garcia-Minguillan, A.M., Valverde, J.L., 2013. Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of *Nannochloropsis gaditana* microalgae. *Bioresource Technology* 130, 321–331.
- Schnitzer, M., Turner, R.C., Hoffman, I., 1964. A Thermogravimetric study of organic matter of representative Canadian podzol soils. *Canadian Journal of Soil Science* 44, 7-13.
- Siewert Christian, 2004. Rapid screening of soil properties using thermogravimetry. *Soil Science Society of America* 68, 1656-1661.
- Yan, J., Jiang, X., Han, X., Liu, J., 2013. A TG–FTIR investigation to the catalytic effect of mineral matrix in oil shale on the pyrolysis and combustion of kerogen. *Fuel* 104, 307–317.

Capítulo 4.4

*Novel use of TGA-FTIR technique to predict the pollution
degree in marine sediments*

Propuesta de la técnica ATG-FTIR para predecir el grado de contaminación en los sedimentos marinos

Resumen

El análisis termogravimétrico (TG) acoplado con espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier (TG-FTIR) se aplicó para comparar el comportamiento térmico de los sedimentos del puerto de Cádiz y una zona prístina. Las muestras de sedimento fueron degradadas térmicamente en atmósfera de aire usando una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Para los sedimentos del puerto Cádiz la degradación térmica se produce en cuatro etapas, aproximadamente a 120°C, 292°C, 493°C y 741°C, produciendo altas cantidades de gases, como dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor de agua, hidrocarburos alifáticos, éter aromático y amoníaco. En sedimentos de la zona prístina la degradación térmica se produce en dos etapas, en torno a 500°C y 750°C, produciendo pequeñas cantidades de gases, como dióxido de carbono y vapor de agua. Los resultados del análisis TG-FTIR sugieren que las modificaciones en la estructura de los sedimentos del puerto son debido a diferentes fuentes de contaminación. Este estudio demuestra que el TG-FTIR es una técnica viable de preselección de los sedimentos contaminados. Para el análisis de sedimentos, una ventaja clave de TG-FTIR sobre otros métodos es que no se requiere ninguna preparación de la muestra o la etapa de extracción de disolvente, dando un análisis mucho más rápido.

Novel use of TGA-FTIR technique to predict the pollution degree in marine sediments

Abstract

Thermogravimetric analysis (TG) coupled with Fourier transform infrared spectrometry (TG-FTIR) was applied to compare the thermal behaviour of sediment from Cadiz port and a pristine zone. The samples were thermally degraded in air atmosphere using a heating rate of 10°C/min. For Cadiz port sediments the thermal degradation occurs in four stages, approximately at 120°C, 292°C, 493°C and 741°C, producing high quantities of gases, as carbon dioxide, carbon monoxide, water vapor, aliphatic hydrocarbons, aromatic ether and ammonia. In pristine zone sediments the thermal degradation occurs in two stages, around 500°C and 750°C, producing little quantities of gases, as carbon dioxide and water vapor. The results of the TG-FTIR analysis suggest that modifications in the structures of sediment from the port are due to different sources of contamination. This study demonstrates that TG-FTIR capable for screening of contaminated sediments. For sediment analysis, a key advantage of TG-FTIR over other methods is that no sample preparation or solvent extraction step is required, giving a much faster analysis.

Keywords: TG-FTIR; sediments; contamination; thermal degradation; screening

1. Introduction

Contaminated sediments present short and long-term toxic risks to human health and wildlife. Polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), pesticides (organophosphorus (OPPs), organochlorine (OCPs), etc.) are persistent organic pollutants usually present in the environment. They have extensively been studied for their geochemical interest as markers in identifying sedimentary deposits' origin and evolution in aquatic environments. Most of these contaminants' inputs in the environment are linked to the anthropogenic activity that is generally considered the major source of these

compounds. Because of their low solubility and great ability to associate with particles, they are always present in sediments. Therefore, the cumulative effects of these pollutants on our coastal environment are expected to be considerable.

The initial goals of most environmental site characterization and restoration programs are to identify potential contaminant sources and to delineate areas of contamination. However, traditional methods recommended for sediment quality assessment are relatively complex, time-consuming and more expensive, and are therefore not suitable for performing mapping or monitoring of large-scale. Additionally, for monitoring purposes the analysis of many parameters in a big number of samples is also required, being necessary fast, cheap and accurate methods, which could permit the simultaneous screening of as much parameters as possible (Chapman et al. 2001).

Thermogravimetric (TG) analysis is a method based on the continuous measurement of weight loss by a sample during heating in a controlled atmosphere. The rate of the weight loss undergone by the sample is the basis of differential thermogravimetry (DTG). This technique has been used to assess compost stability and maturity (Dell'Abate et al., 2000; Baffi et al. 2007), in the study of soil organic matter (Siewert, 2004; López-Capel, et al., 2005; Plante et al., 2009) and characterization of marine sediments (Rodríguez-Barroso et al., 2006, 2008, 2009, 2010; Oudghiri et al., *under review*). In these studies we have demonstrated that screening methods are less expensive and provide higher data density more quickly than standard laboratory methods.

In recent years, coupled or hyphenated techniques have been successfully applied to the solution of many analytical problems. The coupling of TG and spectrometers, such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and mass spectrometer (MS), is a good practical example of such an instrumental approach. The temporal resolution of specific fragments in the gas phase concurrent with mass loss measurement is important in analyzing the thermal degradation mechanisms of many substances (Madarasz et al., 2007; Ahamad et al., 2012; Singh et al., 2012). Literature survey also shows a few applications the hyphenated technique TGA–FTIR to predict the pollution of soil (Geyer et al., 2000). However, until now, this technique has not been used to predict the pollution degree in marine sediments. For this purpose the aims of this work is to study the reliability of TGA-FTIR technique in the sediments in order to provide detailed

information about the amount and nature of the pollution with minimal sample preparation.

2. Material and methods

2.1. Study site

The Bay of Cadiz is located at the southwestern tip of Europe (W-NW of the province of Cadiz) (Fig. 1). The sampling sites were: (1) a contaminated site located in Cádiz Port (latitude $36^{\circ}32.041'N$, longitude $006^{\circ}16.907'W$), and (2) a relatively pristine site (no contaminated) located in bay of Cadiz (latitude $36^{\circ}30.108'N$, longitude $006^{\circ}14.090'W$). The Cádiz Port is located in the zone affected by main industries associated with ship construction and boat maintenance activities, aerospace component manufacturing, power generation, and marine transport.

2.2. Sampling

The sediment samples used in this study were collected using a Van Veen grab sampler. In the laboratory, sediments were analysed after applying the pretreatment recommended by Rodríguez-Barroso et al. (2006, 2008), which was used to eliminate chloride interferences before TG analysis. Pretreatment consisted of a prewash of the samples with distilled water under stirring and centrifugation to remove the supernatant. These samples were then dried for one hour at $105^{\circ}C$ and ground before TG analysis.

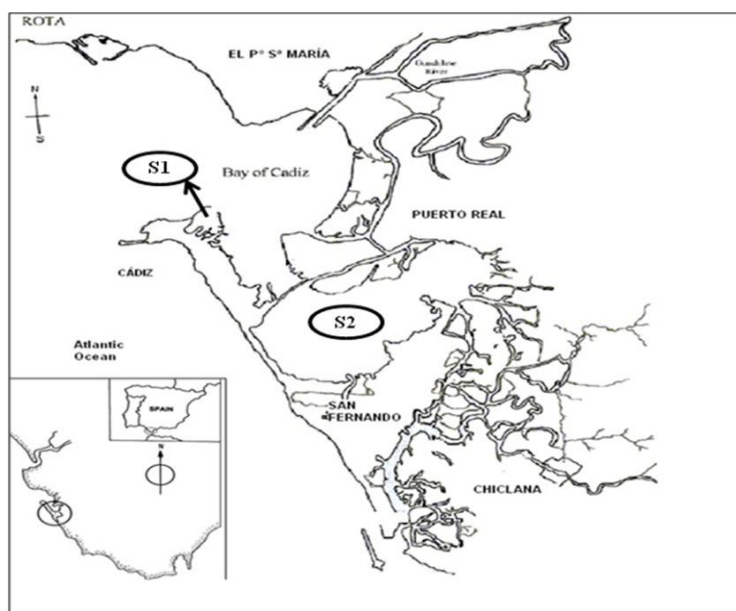


Fig. 1. Location of study area and indication of sampling sites.

2.3. *Physical-Chemical Analyses*

Selected physical–chemical characteristics of sediments are listed in Table 1. These analyses were performed according to the standards methods. The organic matter was evaluated by calcination for two hours at 550°C according to DIN 38 414-S3, while the organic carbon was determined by mineralization of the organic matter to CO₂ (Gaudette et al., 1974). Total nitrogen was determined through APHA, (1992) after an acid digestion using a digestion unit (Bloc-Digest 6P 4000629). Carbonate content was determined using a Bernard calcimeter by the acid leaching method (Wiesmann et al., 1951). Granulometric analyses of sediments were carried out by wet sieving of the 63 µm particle size fraction (Rodier, 1997). Heavy metals were determined with ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) after digestion of the sediment according to Förstner and Wittmann (1983).

2.4. *TG-FTIR analysis*

The TG–FTIR simultaneous measurement for the on-line analysis of volatile compounds formed during TG runs consists of a thermogravimetric analyzer (Perkin Elmer STA 6000) coupled to a FTIR (PerkinElmer Spectrum™ 100 infrared spectrometer) by a TL 8000 transfer line with a 10 cm gas cell. The transfer line and gas cell were heated to 280 °C to avoid any risk of condensation of heavier organic compounds.

In this study, approximately 10 mg of sediment sample (< 2 mm) was placed in a ceramic (alumina, Al₂O₃) crucible and heated, at a rate of 10°C/min, over a range of 100–900°C. The purge gas through the TGA was artificial air at flow rate of 25 ml/min with a balance purge of 25ml/min. This combined rate of 50 ml/min was kept constant through the transfer line and cell. The FTIR spectra over the range 4000-450 cm⁻¹ were collected every 0.8 s at 8 cm⁻¹ resolution with four accumulations per spectra.

Pyris™ software was used to control the TGA, while TimeBase™ was used for collection and analysis of the time-resolved IR data.

TGA was used to provide information regarding weight loss of the sample in two different forms: (1) weight loss as a function of either the temperature or time; and (2) derivative of weight loss as a function of temperature or time. The spectra of gases evolved during combustion were processed to provide the following two types of

information: (1) Gram Schmidt profile, or total evolved gas profile, for the variation in total absorbance intensity during combustion (variation in the total absorbance could result from changes in quantity of the gases evolved during the weight loss) and (2) absorbance spectra over specified temperature for the representative spectra of gases evolved over the time durations.

3. Results and Discussion

3.1. Physical-Chemical Analyses

The chemical and physical properties of the sediments are set out in Table 1. According to the textural analysis, sediment S1 was more fine-grained than sediment S2, which indicate that sediment S1 has greater capacity to adsorb the metal contaminants and organometallic compounds. Organic matter, organic carbon, total nitrogen, carbonate content and heavy metals were higher in sediment S1 than in S2, and according to previous work (Oudghiri et al., *under review*) showed a higher pollution load index (PLI) for site 1 located in Cádiz Port, indicating that the pollution in this zone is mainly of anthropogenic origin.

Table 1. Selected sediments characteristics

Composition wt %	S1	S2
M _o	12.37	5.88
C _o	2.11	0.89
C _c	30.89	26.45
N _t	0.15	0.09
Moisture	56.23	37.85
Fraction <63 µm	87.98	34.55
Metals (mg/kg, dry mass)		
Cu	186.11	30.14
Zn	261.55	97.51
Pb	75.08	26.77
Hg	1.15	0.16

M_o– organic matter; C_o– organic carbon; C_c– carbonate; N_t– total nitrogen.

3.2. TG-FTIR analysis of polluted sediment (S1)

The thermogravimetric (TG) & differential thermogravimetric (DTG) curves during thermal degradation of S1 are depicted in Fig. 2, which describe the weight loss of sample with rising the temperature. Four stages were found in degradation process of this sediment, mainly occurred at the temperature ranges of 100-200°C, 200-400°C, 400-600°C and 600-900°C: (Stage 1) a slight weight loss from the start of run (100°C) to (~120°C), accounting for 0.64% of original sediment weight; (Stage 2) 2.10% weight loss at 292°C; (Stage 3) 4.39% weight loss at 493°C; and (Stage 4) 10.89% weight loss at 741°C. The same regions have been shown clearly in Gram-Schmidt profile (Fig. 3).

The first stage corresponds to the chemically bound water and hygroscopic water of salts and organic matter (Schnitzer et al., 1964; Liptay, 1974; Gaál et al., 1994). As this stage only accounted for 0.64% of weight loss and according to the averaged FTIR spectrum of the evolved gases during this stage (Fig. 4-a). It is clear that water vapor (absorbance broad bands at 4000-3500 cm^{-1} and 1900-1300 cm^{-1}) was the predominant product in this stage.

The second stage, the weight loss might be associated with decarboxylation and oxidation of organic matter, which results in that some organic matter is oxidized directly within the sample and a lot of low molecular weight hydrocarbons are released out and burned. During this stage, the amount of water vapor decreased (Fig. 4-b). Other identifiable gaseous products were carbon dioxide (CO_2) appeared in the wave numbers 669 cm^{-1} and 2400-2240 cm^{-1} , carbon monoxide (CO) was found in wave numbers 2240-2060 cm^{-1} , aromatic ether (band at 1050 cm^{-1} ; Wu et al., 2011), and aliphatic hydrocarbons (bands at 2940-2800 cm^{-1} ; Larkin, 2011), absorption resulting from C-H stretching of methyl ($-\text{CH}_3$) and methylene ($-\text{CH}_2-$) groups. This suggests that the second stage was primarily responsible for the initial decomposition of contaminants in sediment. This resulted in the generation of the gaseous products, such as CO and CO_2 , aliphatic hydrocarbons, aromatic ether and other molecular intermediate fragments that would be further decomposed in the third stage.

The third stage is mainly due to the combustion of different and more recalcitrant classes of organic matter (Lopez-Capel et al., 2006; Mecozzi et al., 2008). This stage was the most critical stage in combustion of sediment where it is seen in the Gram-

Schmidt (Fig. 3) the increase of gaseous products. As shown in Fig. 4-c the more amount of CO₂, CO, water vapor, aliphatic hydrocarbons, aromatic ether, and a very low quantity of ammonia (NH₃) (doublet between 850 and 736 cm⁻¹). The evolution of NH₃ was postulated due to the rupture of C—NH₂ bond in amino acids. Therefore, this stage was mainly responsible for the complete degradation of the intermediate fragments produced from the second stage, resulting in the generation of gaseous products such as CO₂, CO, water vapor, aliphatic hydrocarbons, aromatic ether, and NH₃.

In the last stage accounted for the largest weight loss of sediment (Fig. 2). During this stage, the amount of CO₂ increased (Fig. 3 between 600 and 800°C, and Fig. 4-d). This suggests that most carbonate-associated inorganic compounds were completely degraded during this stage according to the main decomposition reaction of carbonate in sediment:



It is interesting to note that during the fourth stage, the presence of water vapor among the evolved gases could still be observed. This phenomenon could not be rationally explained by the volatilization of the water in the sediment sample, because the volatilization is impossible to occur at such high temperatures. Thus, the water vapor might be caused by either the interference of atmospheric water or the decomposition product.

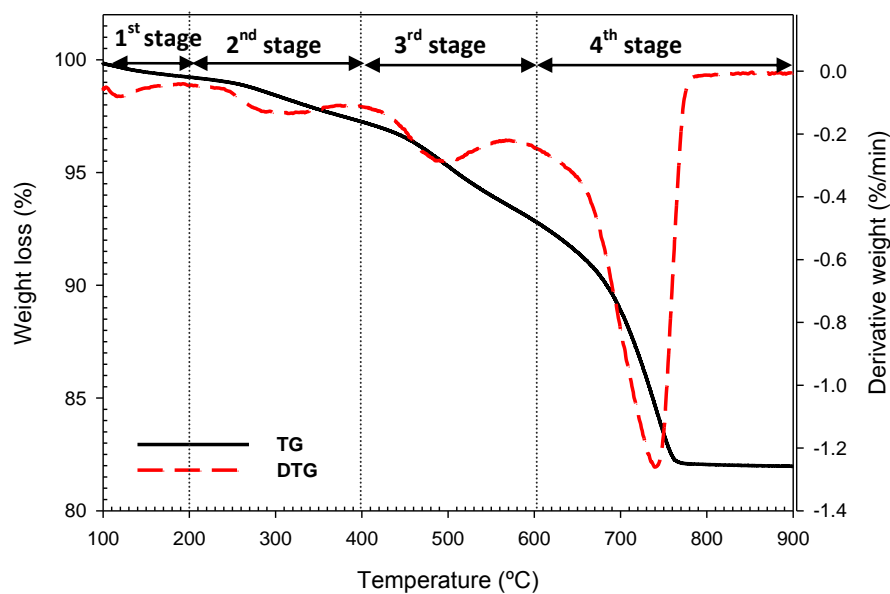


Fig. 2. TG and DTG curves during thermal degradation of sediment S1.

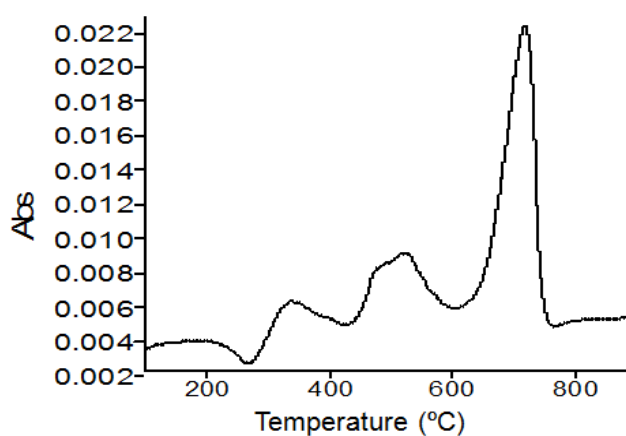


Fig. 3. Gram-Schmidt plot during thermal degradation of sediment S1.

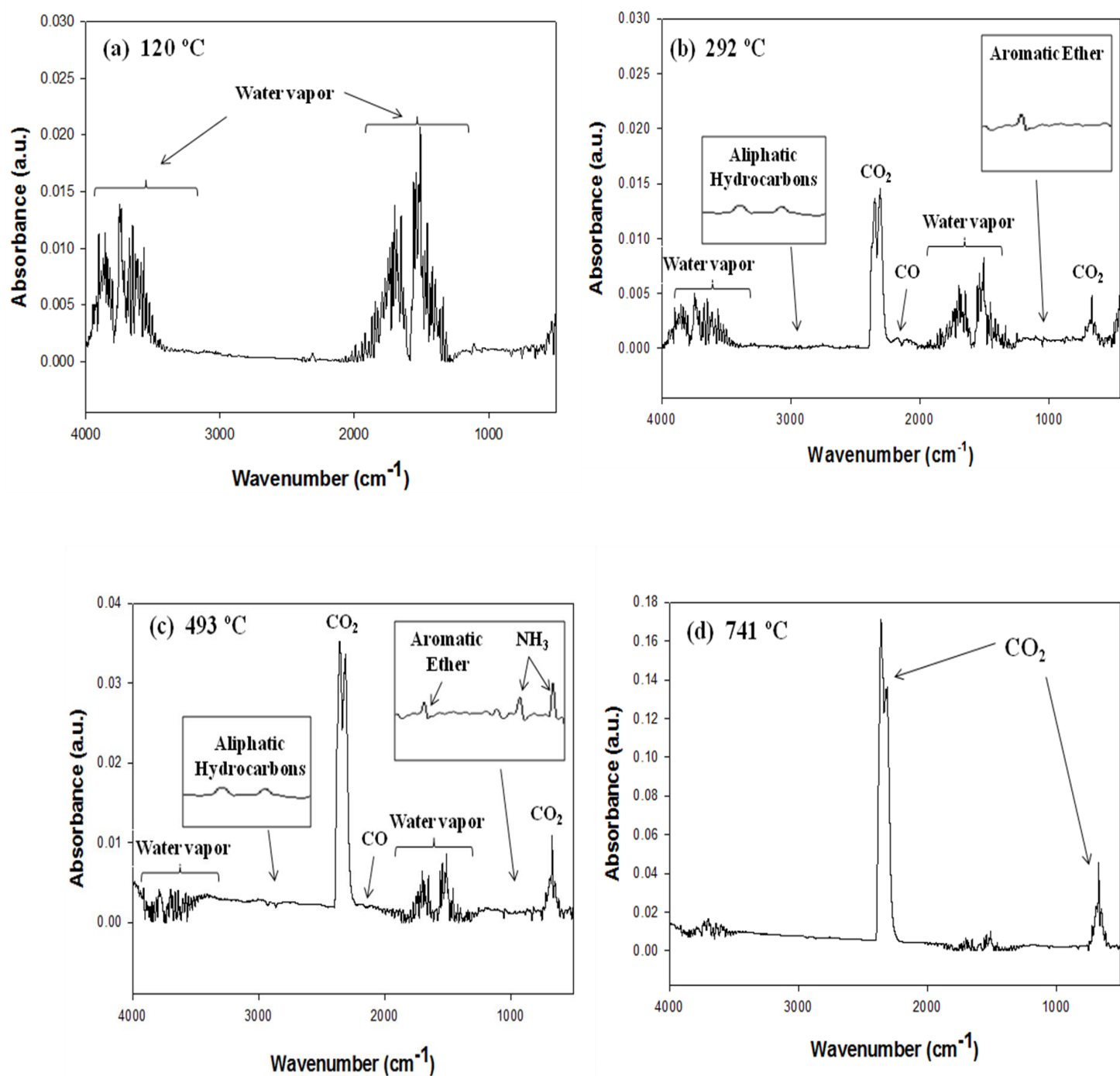


Fig. 4. FTIR spectra obtained for gases evolved from the combustion of sediment S1 after heating to 120 °C (a); 292 °C (b); 493 °C (c) and 741 °C (d).

3.3. TG-FTIR analysis of pristine sediment (S2)

The thermogravimetric (TG) & differential thermogravimetric (DTG) curves during thermal degradation of sediment S2 are shown in Fig. 5. Only two stages were presented: (Stage 1) 400-600°C, giving rise to 1.37% at 500°C of original sample weight; and (Stage 2) 600-900°C with a weight loss of 9.79% at 750°C. These stages were also showed in the Gram Schmidt (Fig. 6).

Figs. 7-a and 7-b show the averaged FTIR spectra for these two stages. During the first stage, gaseous products were carbon dioxide accompanied with slight water vapor, although in very low quantity, and are according with the low values registered for physical-chemical analysis for sediment S2 (Table 1), which indicate that this zone does not have any type of contamination.

The second stage showed a sharp weight loss, when the highest quantities of CO₂ were produced during decomposition of carbonate in sediment Fig. 7-b. This stage is similar to that of fourth stage in the polluted sediment (S1).

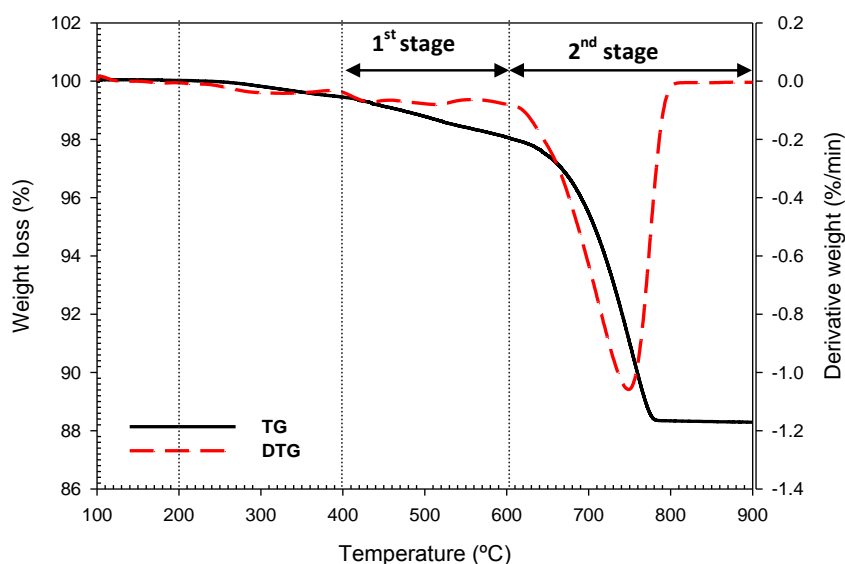


Fig. 5. TG and DTG curves during thermal degradation of sediment S2.

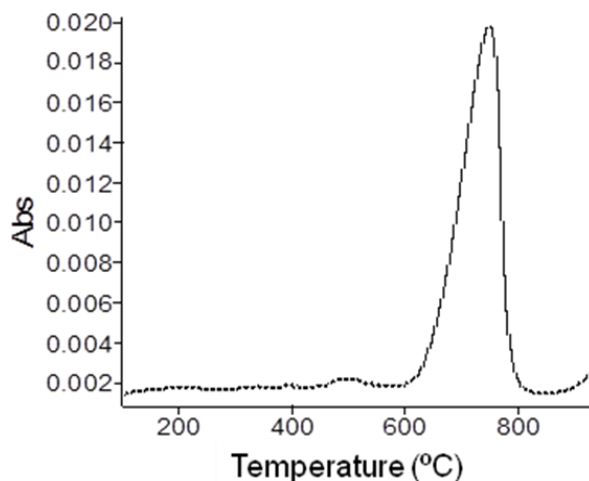


Fig. 6. Gram-Schmidt plot during thermal degradation of sediment S2.

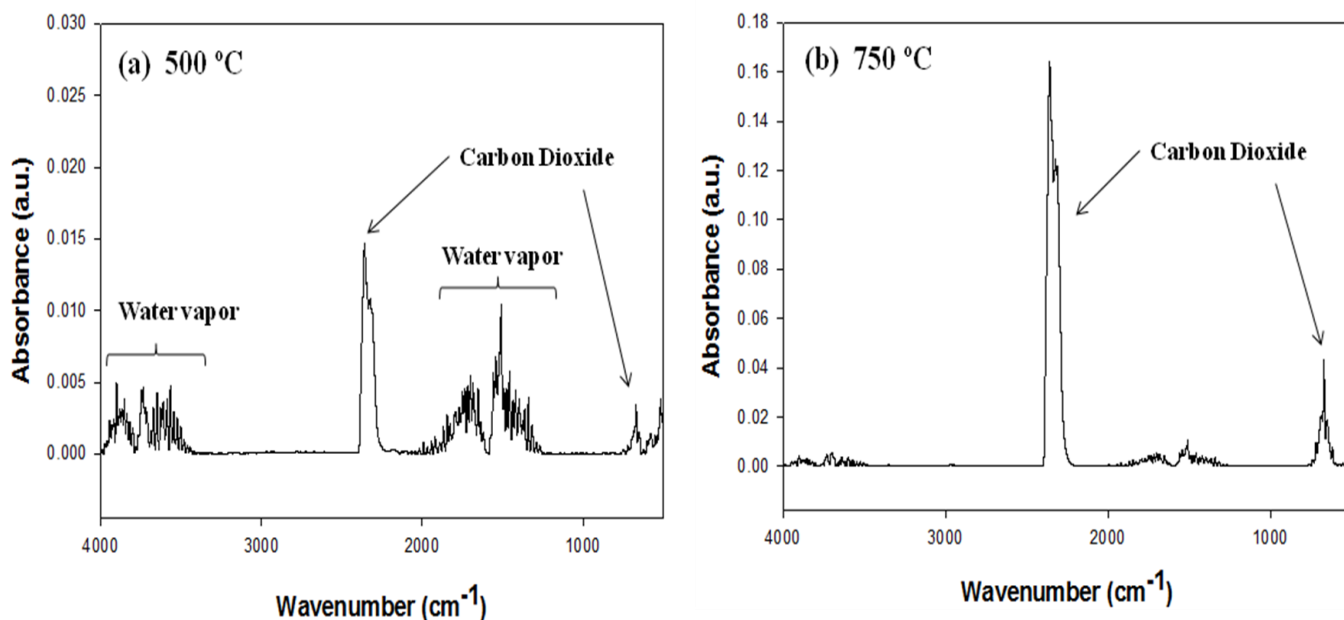


Fig. 7. FTIR spectra obtained for gases evolved from the combustion of sediment S2 after heating to 500 °C (a) and 750 °C (b).

When comparing TG-FTIR of sediments coming from the port (S1) and the no polluted zone (S2), it is possible to evaluate the effect of contamination on the gas emission between 200 and 600 °C in S1, resulting in the generation of gaseous products such as carbon dioxide, carbon monoxide, water vapor, aliphatic hydrocarbons, aromatic ether, and ammonia, while for S2 producing only little quantities of gases, as carbon dioxide and water vapor. These results suggest that modifications in the structures of sediment from Cadiz port are due to different source of contamination.

4. Conclusion

The following conclusions can be drawn in this study:

The Physical-Chemical analyses of sediments indicate that the pollution in zone coming from Cadiz port is mainly of anthropogenic origin.

The thermal behavior of sediment from two different sites was monitored using a TGA-FTIR hyphenated technique. For contaminated sediment S1 the thermal degradation occurs in four stages, approximately at 120°C, 292°C, 493°C and 741°C, producing high quantities of gases, as carbon dioxide, carbon monoxide, water vapor, aliphatic hydrocarbons, aromatic ether and ammonia. In turn, for not polluted sediment the thermal degradation occurs in two stages, around 500°C and 750°C, producing little quantities of gases, as carbon dioxide and water vapor. The results of the TG-FTIR analysis suggest that modifications in the structures of sediment from the port are due to different sources of contamination.

This study demonstrates that TG-FTIR capable for screening of contaminated sediments. For sediment analysis, a key advantage of TG-FTIR over other methods is that no sample preparation or solvent extraction step is required, giving a much faster and more convenient analysis.

Acknowledgements

This research was financially supported by the Spanish International Development Cooperation Agency (AECID) within the framework of the Program of Interuniversity and Scientific Research Cooperation between Spain and Morocco, Projects No. A/023497/09 and A/032075/10.

References

- Ahamad, T., Alshehri, S.M., 2012. TG-FTIR-MS (Evolved Gas Analysis) of bidi tobacco powder during combustion and pyrolysis. *Journal of Hazardous Materials* 199-200, 200-208.
- APHA-AWA-WCPF (1992). American Public Health Association Water Works Association and Water Pollution Control Federation. *Standars Methods for the examination of water and wastewater*. 18th ed. Washington, DC.
- Baffi, C., Dell'Abate, M.T., Nassisi, A., Silva, S., Benedetti, A., Genevini, P.L., Adani, F., 2007. Determination of biological stability in compost: A comparison of methodologies. *Soil Biology and Biochemistry* 39, 1284-1293.
- Chapman, P.M.; Wang, f. 2001. Assessing sediment contamination in estuaries. *Environmental Toxicology and Chemistry*; 20: 3-22. DOI:10.1002/etc.5620200102.
- Dell'Abate, M.T., Benedetti, A., Sequi, P., 2000. Thermal methods of organic matter maturation monitoring during a composting process. *J. Therm. Anal. Calorim.* 61, 389-396.
- DIN 38 414-S3. (1985). Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schlamms: determination of the residue on ignition and the loss of ignition from the total dry mass of a sludge. Berlin.
- Förstner, U. & Wittmann, G.T.W. 1983. *Metal Pollution in the aquatic environment*. Singer-Verlang, Berlin.
- Gaál, F., Szöllösy, I., Arnold, M., Paulik, F., 1994. Determination of the organic matter, metal carbonate and mobile water in soils simultaneous TG, DTG, DTA and EGA techniques. *Journal of Thermal Analysis* 42, 1007 – 1016.
- Gaudette, H.E.; Flight, W.R.; Toner, L. & Folger, D.W. (1974). An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*. 44, 249-253.
- Geyer, W., Hemidi, F.A.H., BruÈggemann., L., Hanschmann, G., 2000. Investigation of soil humic substances from different environments using TG-FTIR and multivariate data analysis. *Thermochimica Acta* 361, 139-146.
- Liptay, G., 1974. *Atlas of thermoanalytical curves*. Akademiai Kiado, Budapest.
- López-Capel, E., de la Rosa-Arranz, J.M., González-Vila, F.J., González-Perez, J.A., Manning, D.A.C., 2006. Elucidation of different forms of organic carbon in marine sediments of the Atlantic Coast of Spain using thermal analysis coupled to isotope ratio and quadrupole mass spectrometry. *Organic Geochemistry* 37, 1983-1994.
- López-Capel, E., Sohi, S., Gaunt, J.L., and Manning, D.A.C. (2005). Use of thermogravimetry–differential scanning calorimetry to characterize modelable soil organic matter fractions. *American Journal of Soil Science Society*. 69, 136-140.

- Madarasz, J., Varga, P.P., Pokol, G., 2007. Evolved gas analyses (TG/DTA-MS and TG-FTIR) on dehydration and pyrolysis of magnesium nitrate hexahydrate in air and nitrogen, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 79, 475-478.
- Mecozzi, R., Palma, L.D., Filippis, P.D., 2008. Effect of modified Fenton treatment on the thermal behavior of contaminated harbor sediments. *Chemosphere* 71, 843-852.
- Oudghiri, F., García-Morales, J.L. Rodríguez-Barroso, M.R. Rapid screening of estuarine sediments properties using thermogravimetric analysis and attenuated total reflectance (ATR) by Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry analysis. under review.
- Oudghiri, F., García-Morales, J.L. Rodríguez-Barroso, M.R. Investigation of possible contamination of port sediments by means of ATR-FTIR spectroscopy and thermal analysis. under review.
- Peter Larkin, 2011. *Infrared and raman spectroscopy : principles and spectral interpretation*. Elsevier.
- Plante, A.F., Fernández, J.M., Leifeld, J., 2009. Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma* 153, 1-10.
- Rodier, Jean (1997). *L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, 8ème édition. Editorial Omega.
- Rodríguez-Barroso, M.R., García-Morales, J.L., Ramírez-del Solar, M., Blanco, E., Quiroga, J. M., 2010. Thermal Analysis as a First Screening Method to Evaluate Potential Contamination. *Water, Air and Soil Pollution* 208, 173-182.
- Rodríguez-Barroso, M.R.; Ramírez-del Solar, M.; Blanco, E.; Quiroga, J.M.; García-Morales, J.L. (2006). Thermal analysis in the evaluation of sediment pollution. *Environmental Technology*, 27: 1001-1009.
- Rodríguez-Barroso, M.R.; Ramírez-del Solar, M.; Blanco, E.; Quiroga, J.M.; García-Morales, J.L. (2008). Qualitative estimation of heavy metals in marine sediment using thermal analysis. *Soil and Sediment Contamination: an Internacional Journal*. 17: 107-120.
- Rodríguez-Barroso, M.R.; Ramírez-del Solar, M.; Blanco, E.; Quiroga, J.M.; García-Morales, J.L., 2009. Thermal gravimetry analysis assessed as an alternative method for characterization of sediment contamination. *Environmental Engineering Science*, 26, 279 - 287.
- Schnitzer, M., Turner, R.C., Hoffman, I., 1964. A Thermogravimetric study of organic matter of representative Canadian podzol soils. *Canadian Journal of Soil Science* 44, 7-13.
- Siewert, C., 2004. Rapid screening of soil properties using thermogravimetry. *Soil Science Society of America Journal*. 68, 1656-1661.
- Singh, S., Wu, C., Williams, P.T., 2012. Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 94, 99-107.
- Wiesmann, M.; Nehring, K. (1951). *Agrikulturchemisches Praktikum*. Paul Parey, Berlin.
- Wu, K., Shen, M.M., Hu, Y., Xing, W., Wang, X., 2011. Thermal degradation and intumescent flame retardation of cellulose whisker/epoxy resin composite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 104, 1083-1090.

Capítulo 4.5

*Evaluation of sediments decontamination by chelating
agents using thermogravimetric analysis*

Evaluación del proceso de descontaminación de sedimentos mediante el uso de agentes quelantes por análisis termogravimétrico

Resumen

En este estudio se investigó el proceso de extracción los de metales pesados de los sedimentos contaminados recogidos en el puerto de Cádiz mediante el uso de distintos agentes quelantes. Las pruebas experimentales de lavado con una solución acuosa del agente se realizaron en ratios sólido / líquido (S / L) previamente seleccionadas. Para ello se escogieron dos agentes quelantes, 0,3 M EDTA (pH 3.8 y 8) y citrato de sodio (1 M). El objetivo de los ensayos fue investigar el proceso de descontaminación por el lavado del sedimento con los distintos agentes mediante el seguimiento de su contenido en Pb, Cu, Zn y Cd. Los resultados obtenidos mostraron que la eficiencia de descontaminación de las distintas condiciones ensayadas fueron: EDTA (pH 3,8)> EDTA (pH 8) ~ citrato de sodio. La solución de EDTA con un pH ligeramente ácido era óptima para la extracción de Pb, Cu, Zn y Cd. Los datos obtenidos a partir del seguimiento de la descontaminación mediante los análisis térmicos de los sedimentos permitieron asimismo poner de manifiesto la mayor eficiencia del procedimiento de extracción, y por tanto se puede proponer como una técnica para el control y seguimiento del proceso de descontaminación mediante el uso de agentes quelantes.

Evaluation of sediments decontamination by chelating agents using thermogravimetric analysis

Abstract

This study investigated single-step extraction of heavy metals from contaminated sediments collected in the port of Cádiz. Experimental tests of washing with an aqueous solution of a chelating agent were performed at selected solid/liquid (S/L) ratios. Two chelating agents were chosen: 0.3 M EDTA (pH 3.8 and 8) and sodium citrate (1 M). The objective of the tests was to investigate extractive decontamination by the washing treatment. The study was focused on the extraction of Pb, Cu, Zn, and Cd. The experiments showed that the decontamination efficiencies of the extractants were of the order: EDTA (pH 3.8) > EDTA (pH 8) ~ sodium citrate. EDTA solution with slightly acid pH was optimal for the extraction of Pb, Cu, Zn and Cd. The data obtained from the thermal decontamination of sediments indicated the success of the extraction procedure, which is proposed as a technique for controlling the behaviour of extractive decontamination.

Keywords: Cádiz port; Chelating agent; Heavy metals, Decontamination; Thermal

1. Introduction

Marine sediments comprise a complex, heterogeneous mixture of geochemical phases able to bind anthropogenic heavy metals by precipitation, ion exchange and adsorption (Allen, 1993). These phases include readily exchangeable forms such as carbonate, hydrous iron, manganese oxide, as well as organic matter and sulphides, and the strength with which heavy metals bind to these phases determines their relative bioavailability (Tessier et al., 1979).

Heavy metal contamination primarily originates from several industrial and urban sources along the coastal regions. The predominant mode of heavy metal retention in sediments can be significantly influenced by the level of sediment contamination by the metal, in addition to geochemical factors and behaviours of the metal itself.

In Cádiz Port the main industries located in this zone are associated with ship construction and boat maintenance activities, aerospace component manufacturing, power generation, and marine transport. All these activities have a negative environmental impact and have led to an increase in pollution of marine sediments in this zone. Many studies of contaminants in the sediments in this zone (Ligero et al., 2002; Carrasco et al., 2003 and Rodríguez-Barroso et al., 2006, 2008) have shown contamination levels between low and moderate, and so there is a need to perform experimental tests to evaluate the possibility of decontaminating these sediments.

The technologies used for sediment decontamination are similar to those generally adopted for soil (Peters and Shem, 1995), including a washing process that separates the finer soil particles which frequently contain a greater percentage by weight of the metal contaminant. This can be followed by extractions using acidic solutions, chelating agents, oxidising/reducing agents, or other chemical treatments to render the metal more extractable (Ahmad et al., 2005).

In the *ex situ* washing technology (Freeman et al., 1995; Moutsatsou et al., 2006) undesirable contaminants in soils or sediments are removed by dissolving or suspending them in a washing solution. In the case of soils or sediments contaminated with heavy metals, the washing solution is generally an aqueous solution of a chelating agent such as ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA), nitriloacetic acid (NTA),

diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA), S,S-ethylene-diaminedisuccinic acid (EDDS) and sodium citrate.

EDTA is one of the most widely used complexing agents because of its high extraction capacity (Sahuquillo et al., 2003); it has been widely used in agronomy for estimating total extractable metal in soils (Alvarez et al., 2006; Manouchehri et al., 2006). EDTA is assumed to extract metals on exchange sites of both inorganic and organic complexes. Additionally, it can dissolve calcareous materials through complexation of calcium and magnesium (Chao, 1984; Gismera et al., 2004; Sahuquillo et al., 2003). Another study has reported the use of EDTA to remove metals which are organically bound, occluded in oxides, or associated with secondary clay minerals (Payà-Pérez et al., 1993). In our laboratory studies have shown that EDTA is effective in removing Pb, Zn, Cu and Cd from contaminated sediments, although the extraction efficiency depends on many factors such as the strength of the EDTA and the pH (Oudghiri et al., 2011a).

In this paper experimental tests of metal extraction from contaminated sediments are presented and discussed. Sediments were collected from Cádiz port, where significant heavy metal content has been observed. In particular, Pb, Cu, Zn and Cd were chosen as target pollutants in this study. For this purpose the aims of this study were to compare the extractability of trace metals in Cádiz harbour sediments using Na₂-EDTA (pH 3.8 and 8) and sodium citrate. Additional objectives were to determine whether extractability using EDTA correlated with the results of thermogravimetric analysis (TGA).

2. Experimental

2.1. Sediment characterisation

The sediments used in this study were collected at 2–15.2 m depth in an industrial harbour in Cádiz, Spain. Sediments were characterised by several standard methods: grain size distribution was carried out by wet sieving of the 63 µm particle size fraction (Rodier, 1997); organic matter was evaluated by calcination for 2 h at 550°C according to DIN 38 414-S3 (1985); carbonate content (CaCO₃) was determined using a Bernard calcimeter by the acid leaching method (Wiesmann and Nehring, 1951); the concentrations of the elements Mn, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, Cd and Hg were measured with

ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) and those of Fe were determined with ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) after digestion of the sediment according to Förstner and Wittmann (1983). The analytical procedure was previously validated by chemical analyses of standard sediments (MESS-3 and PACS-2).

2.2. *Single-step extraction*

The extractive decontamination tests were performed at room temperature for 24 h. For this, two sediment samples (S1 and S2) were treated with two aqueous solutions of chelating agent at a selected 1:10 solid/liquid ratio: (1) Na₂EDTA (0.3 M at pH 3.8 and 8); (2) sodium citrate (1 M). The pH was adjusted using small volumes of HCl or NaOH (both 1 M). The suspensions were centrifuged at 4000 rpm for 15 min and the resulting mixture was filtered at 0.45 µm. The concentrations of metals were determined by ICP-AES or by ICP-MS. The sediment residues were rinsed with distilled water to remove the residual extraction, dried for 1 h at 105°C, and ground before TGA analysis.

2.3. *Solid analyses*

Thermal behaviour was analysed through TGA using a simultaneous thermal analyser (Perkin Elmer STA 6000). For these experiments, approximately 10 mg of sediment was placed in a ceramic crucible; the TGA operating conditions were temperature ramps at 10°C min⁻¹ from 100 to 900°C. The analyses were conducted under a nitrogen (pyrolysis) atmosphere with a 25 mL.min⁻¹ gas flow.

3. Results and discussion

3.1. *Sediment characterisations*

The chemical and physical properties of the sediments are set out in Table 1. According to the textural analysis, sediment S1 was more fine-grained than sediment S2, which contained similar mud and sand fractions. Organic matter and CaCO₃ content were higher in sediment S1 than in S2. Total concentrations of Pb, Zn, Cu and Cd in these two areas exceeded the maximum level of reference background (Turekian and Wedepohl, 1961): Pb ≤ 20 mg/kg, Zn ≤ 95 mg/kg, Cu ≤ 45 mg/kg, Cd ≤ 0.3 mg/kg, Fe ≤ 47000 mg/kg, Mn ≤ 850 mg/kg, and according to previous work (Oudghiri et al.,

under review) showed a higher pollution load index (PLI) for samples studied, indicating that metal pollution in these two study areas is very serious.

Table 1. Physicochemical characteristics of the sediments.

Sediments	Fraction < 63 μm (Wt %)	Fraction > 63 μm (Wt %)	Organic matter (%)	CaCO_3 (%)	Total metals (mg kg^{-1})					
					Pb	Cu	Zn	Cd	Fe	Mn
S1	87.98	12.02	12.37	30.89	75.08	186.11	261.55	0.51	34374	439
S2	56.91	43.09	9.45	24.77	93.65	124.54	281.47	0.44	33608	488

3.2. Extraction efficiencies

Fig. 1 illustrates the trend of Pb, Cu, Zn and Cd extraction yield, calculated with respect to the total initial amount for tests of sediment S1 and S2, using EDTA 0.3 M (pH 3.8), EDTA 0.3 M (pH 8) and sodium citrate. As seen in Fig. 1, the extraction efficiencies for Pb, Cu, Zn and Cd with EDTA 0.3 M pH (3.8) were always higher than those for EDTA 0.3 M (pH 8) and sodium citrate in the both samples. These results indicate that EDTA is an effective extractant because of its strong ability to chelate various heavy metals. The variation of extraction between EDTA pH 3.8 and EDTA pH 8 can be explained by the influence of pH on the extraction of heavy metals. Previous studies showed that pH influenced the extraction of heavy metals by EDTA only in the acidic range ($\text{pH} < 5$) (Elliott and Brown, 1989; Yu et al., 1994; Oudghiri et al., 2011b). The removal of greater amounts of toxic metals has most often been observed at lower pH levels (van Benschoten et al., 1997). However, other authors have reported that a slightly alkaline pH was optimal for the removal of Pb, Zn and Cd with [S,S]-EDDS (Vandevivere et al., 2001). The average extraction efficiencies for Pb, Cu, Zn, and Cd in sediment S1 by EDTA 0.3 M pH (3.8) were 66.8%, 58%, 48.5% and 35.4%, respectively, while in sediment S2 they were 54.7%, 43.8%, 36.5% and 31.6% respectively. However, a general difficulty in cadmium extraction was observed in both cases due to the high stability of cadmium humate. In addition, the percentage extractabilities of metal followed the sequence of $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$; this is likely to be related to the strong complexing capacity of EDTA with respect to heavy metals and the formation of the stable 1:1 metal–EDTA complexes, the formation constants of which could reach 19.0,

19.7, 17.5 and 17.4 for Pb-EDTA, Cu-EDTA, Zn-EDTA and Cd-EDTA, respectively (Sun et al., 2001). The formation of complexes in sediments is controlled by the kinetics of all complexation reactions, adsorption in sediment solid phases, mineral dissolution, and the possible degradation of the chelating agent or its metal complexes (Nowack, 2002). These interactions are difficult to predict and depend on the contaminants and sediment conditions.

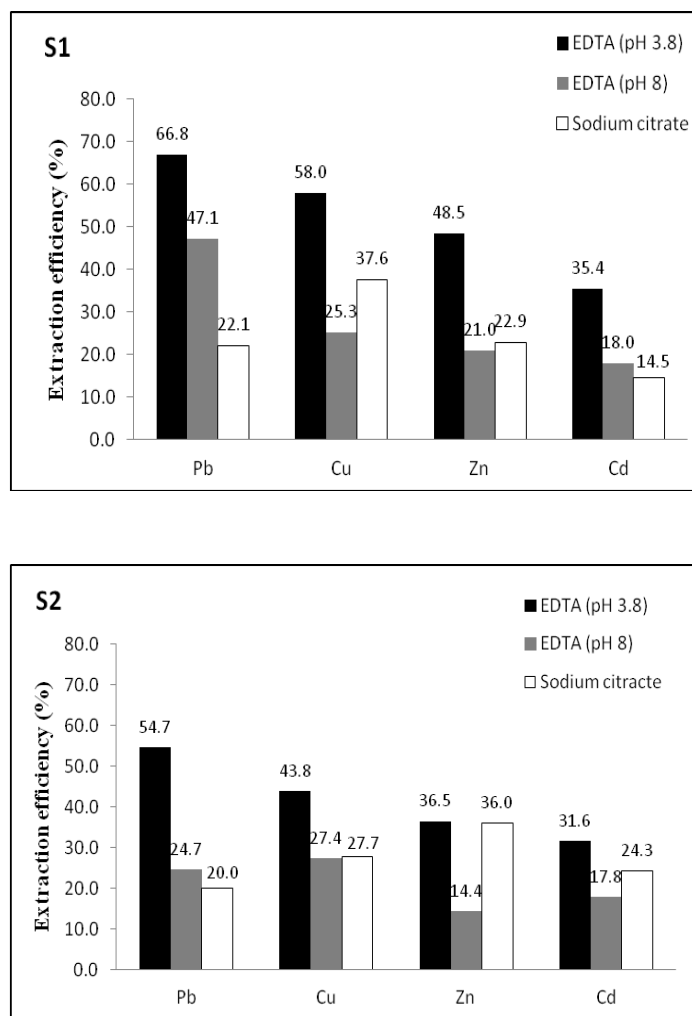


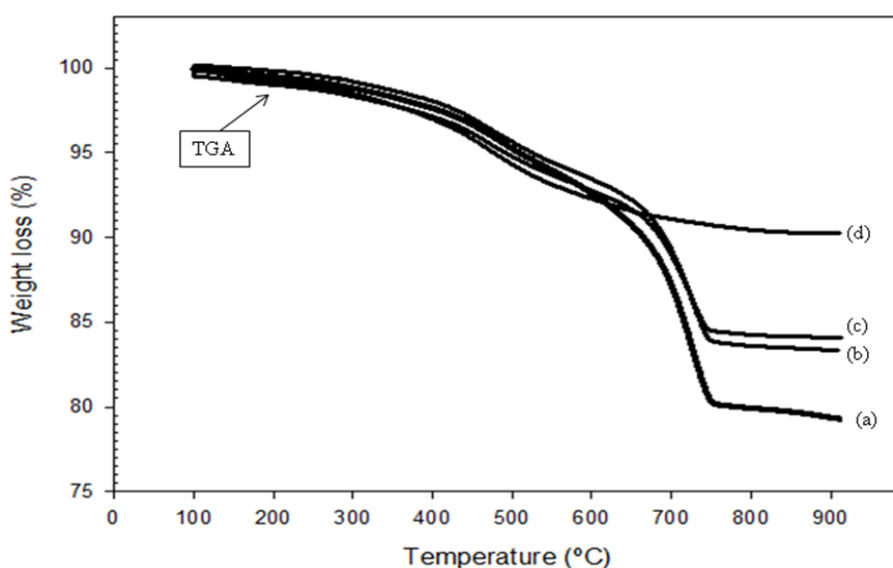
Fig.1. Result of sediments extraction tests

The amounts of Zn, Cd, Cu and Pb extracted with 0.3 M EDTA (pH 3.8) in a ratio of 1:10 (S/L) varied widely between sediments S1 and S2; as seen in Fig. 1, the extraction efficiency of Pb, Zn, Cu and Cd in sediment S1 was higher than that in sediment S2. This variation may have two possible reasons. On one hand, the sediment S2 is highly contaminated and contained far more heavy metals than the amount of EDTA added (Table 1), resulting in almost complete complexation of EDTA by heavy metals; therefore, it is easier for metals in sediment S1 to be extracted by EDTA than those in

sediment S2. On the other hand, the higher the proportion of coarse particles in sediment, the lower the efficiency of EDTA extraction, because extracted heavy metals could be easily adsorbed by iron–manganese oxides located on the surface of those sediment particles. The amounts of heavy metals adsorbed on sediment particles could be influenced by many other factors, such as the amounts of sediment, pH, reagent concentration, water losses and the heavy metal content in the sediments, and were closely related to the content of sediment particles 63 μm in size (Szava-Kovats, 2008).

3.3. Effects of the treatment on sediment's thermal behaviour

The TGA (%) and the differential thermogravimetric curve (DTG, $\% \text{ min}^{-1}$) of sediment untreated and treated with extractant at the heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ are presented in Fig. 2. The weight losses, shown in Table 2, correspond to the main peaks shown in the thermograms and their corresponding temperature ranges, in sediments S1 and S2 before (untreated) and after extraction. Three stages of thermal decomposition were found in the interval from 100 to 900°C as shown. The first stage (100 to 200°C) was attributed to the chemically bound water and hygroscopic water of salts and organic matter (Schnitzer et al., 1964; Liptay, 1974; Gaál et al., 1994). The second stage (200 to 600°C) was due mainly to the decarboxylation of organic matter and dehydroxylation of clay minerals (Lopez-Capel et al., 2006a; Plante et al., 2005). The last stage (600 to 900°C) corresponds to carbonate-associated inorganic compounds (Lopez-Capel et al., 2006b).



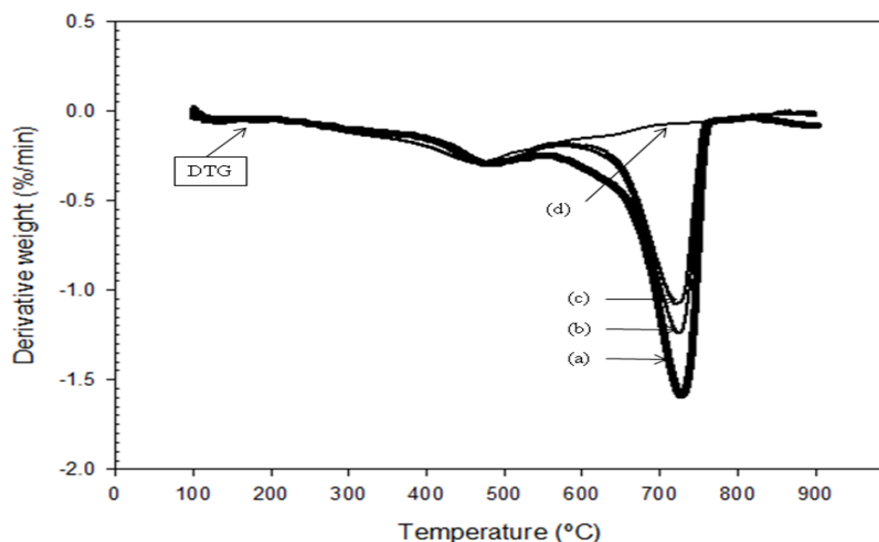


Fig.2. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermogravimetric curve (DTG) of sediment S1 (a) untreated, and treated with (b) sodium citrate, (c) EDTA (pH 8) and (d) EDTA (pH 3.8).

Table 2. Relative weight losses in selected temperature intervals during thermogravimetric analysis (TGA) analyses.

	ΔW_1 (%)	ΔW_2 (%)	ΔW_4 (%)	ΔW_{Total} (%)
	(100–200°C)	(200–600°C)	(600–900°C)	(100–900°C)
S1 untreated	0.48	6.86	13.27	20.60
EDTA (pH 3.8)	0.44	6.59	1.97	9.00
EDTA (pH 8)	0.43	6.23	8.70	15.37
Sodium citrate	0.39	6.52	10.09	16.91
S2 untreated	0.41	6.13	11.11	17.65
EDTA (pH 3.8)	0.40	6.02	3.37	9.79
EDTA (pH 8)	0.40	6.13	6.76	13.29
Sodium citrate	0.41	5.79	7.87	14.07

The results showed that the total weight loss (ΔW_{total} , %) of treated sediments were lower than that in untreated sediments (Table 2). Therefore, the weight losses of sediment S1 untreated (20.60%) were higher than the same treated with sodium citrate (16.91%), followed by EDTA at pH 8 (15.35%), and finally EDTA pH at 3.8 (9.00%);

the behaviour was the same for S2. These differences may be explained by the extraction of metal during the decontamination process, resulting in a lower metal content compared with its initial composition. These results are in good agreement with the decontamination efficiencies of the extractants being in the order: EDTA (pH 3.8) > EDTA (pH 8), with sodium citrate being very similar to the latter.

In addition, with respect to the different temperature ranges (shown in Fig. 2 for sediment S1), the treatment significantly reduced the weight losses observed in the range 600–900°C and had little influence on the weight loss in the temperature range 200–600°C; this indicates the presence of organic matter which is more thermally stable during thermal decomposition, indicating that this content was not really affected by our extraction process.

EDTA extraction under acidic conditions (pH 3.8) destroyed the carbonate, as confirmed by a decrease in the weight loss in the range 600–900°C: 1.97% versus 13.27% in the untreated sample S1 and 3.37% versus 11.11% in the untreated sample S2. Furthermore, these results have demonstrated that the extraction of Pb, Cu, Zn and Cd from the carbonate fraction of the sediment was almost total, a result in accordance with the important increases in extraction efficiencies for sediment due to EDTA at pH 3.8. Overall, the results from the thermogravimetric techniques indicated the success of the extraction procedure.

4. Conclusions

This study investigated the extractive decontamination of Pb, Cu, Zn and Cd from contaminated sediment using EDTA (pH 3.8 and 8) or sodium citrate. The results of the experimental tests performed at different extraction conditions and 1:10 solid/liquid ratio showed clearly that EDTA at pH 3.8 was an effective extracting agent because of its strong chelating affinity for different heavy metals; the percentage extractabilities of metal followed the sequence Pb > Cu > Zn > Cd. In view of the field application of the washing technology for sediment decontamination, the single-step extraction using EDTA under acidic conditions was found to be a useful method to evaluate extraction of heavy metals.

The data obtained from the thermal decontamination of sediments indicated the success of the extraction procedure which is proposed as a technique for controlling the behaviour of extractive decontamination.

Acknowledgements

This research was financially supported by the Spanish International Development Cooperation Agency (AECID) within the framework of the Program of Interuniversity and Scientific Research Cooperation between Spain and Morocco, Projects No. A/023497/09 and A/032075/10.

References

- Ahmad, I., Hayat, S., Pichtel, J. (2005) Heavy metal contamination of soil: problems and remedies. Science Publishers, Enfield, NH, USA.
- Allen, H.E. (1993) The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards. *The Science of the Total Environment* 1993 (Suppl), 23-45.
- Alvarez, J.M., Lopez-Valdivia, L.M., Novillo, J., Obrador, A., Rico, M.I. 2006. Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma* 132, 450-63.
- Carrasco, M., López-Ramírez, J.A., Benavente, J., López-Aguayo, F., Sales, D. (2003) Assessment of urban and industrial contamination levels in the bay of Cádiz, SW Spain. *Mar Pollut Bull* 3, 335-45.
- Chao, T.T., (1984) Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *J. Geochem. Explor* 20, 101-35.
- DIN 38 414-S3, 1985. Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schlamms: determination of the residue on ignition and the loss of ignition from the total dry mass in sludge, Berlin.
- Forster, U., Wittmann, G.T.W. (1983). *Metal Pollution in Aquatic Environment*. Berlin: Springer-Verlag.
- Gaál, F., Szöllösy, I., Arnold, M., Paulik, F. 1994. Determination of the organic matter, metal carbonate and mobile water in soils simultaneous TG, DTG, DTA and EGA techniques. *J Therm Anal* 42, 1007-16.
- Gismera, M.J., Lacal, J., da Silva, P., Garcia, R., Sevilla, M.T., Procopio, J.R. (2004) Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures. *Environ Pollut* 127, 175-82.
- Elliott, H.A., Brown, G.A. (1989) Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils, *Water Air Soil Pollut* 45 361-369.
- Freeman, H.M., Harris, E.F. *Hazardous Waste Materials: Innovative Treatment*, Technomic Publishing, Lancaster, Basel, 1995.

- Ligero, R.A., Barrera, M., Casas-Ruiz, M., Sales, D., López-Aguayo, F. (2002) Dating of marine sediments and time evolution of heavy metal concentrations in the Bay of Cádiz, Spain. *Environ Pollut* 118, 97-108.
- Liptay, G. (1974) Atlas of thermoanalytical curves. Akademiai Kiado, Budapest.
- Lopez-Capel, E., Abbott, G.D., Thomas, K.M., Manning, D.A.C. (2006a) Coupling of thermal analysis with quadrupole mass spectrometry and isotope ratio mass spectrometry for simultaneous determination of evolved gases and their carbon isotopic composition. *J Anal Appl Pyrol* 75, 82-9.
- Lopez-Capel, E., de la Rosa-Arranz, J.M., González-Vila, F.J., González-Perez, J.A., Manning, D.A.C. (2006b) Elucidation of different forms of organic carbon in marine sediments of the Atlantic Coast of Spain using thermal analysis coupled to isotope ratio and quadrupole mass spectrometry. *Org Geochem* 37, 1983-94.
- Manouchehri, N., Besancon, S., Bermond, A. (2006) Major and trace metal extraction from soil by EDTA. Equilibrium and kinetic study. *Anal Chim Acta* 559, 105-12.
- Moutsatsou, A., Gregou, M., Matsas, D., Protonotarios, V. (2006) Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining metallurgical activities. *Chemosphere* 63, 1632-40.
- Nowack, B. (2002) Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents. *Environ Sci Technol* 36, 4009-16.
- Oudghiri, F., Rodríguez-Barroso, M.R. (2011a) Développement du protocole d'extraction des métaux lourds présents dans les sédiments portuaires de la baie de Cadix. 2º Congreso Científico EuroMediterráneo de Ingeniería, (ISSN/ISBN): 978-84-694-4025-4 Algeciras, Spain, 2011.
- Oudghiri, F., Rodríguez-Barroso, M.R., García Morales, J.L., El Mounni, B. (2011b) Décontamination des sédiments marins pollués en métaux lourds par extraction en milieu complexant. 375-8. DOI:10.5150/cmcm.2011.078.
- Oudghiri, F., García-Morales, J.L. Rodríguez-Barroso, M.R. Investigation of possible contamination of port sediments by means of ATR-FTIR spectroscopy and thermal analysis. under review.
- Payà-Pérez, A., Sala, J., Mousty, F. (1993) Comparison of ICP-AES and ICP-MS for the analysis of trace elements in soil extracts. *Int J Environ Anal Chem* 51, 223-30.
- Peters, R.W., Shem, L. (1995). Treatment of soils contaminated with heavy metals. In: Metal speciation and contamination of soil, pp. 255-74. Eds, Allen, H.E., Huang, C.P., Bailey G.W., Bowers A.R. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Plante, A.F., Pernes, M., Chenu, C. (2005) Changes in clay-associated organic matter quality in a C depletion sequence as measured by differential thermal analyses. *Geoderma* 129, 186-99.
- Rodier, J. (1997) L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8ème édition.
- Rodríguez-Barroso, M.R., Ramírez-del Solar, M., Blanco, E., Quiroga, J.M., García-Morales, J.L. (2006) Thermal analysis in the evaluation of sediment pollution. *Environ Technol* 27, 1001-9.
- Rodríguez-Barroso, M.R., Ramírez-del Solar, M., Blanco, E., Quiroga, J.M., García-Morales, J.L. (2008) Qualitative estimation of heavy metals in marine sediment using thermal analysis. *Soil Sediment Contam* 17, 107-20.
- Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G. (2003) Overview of the use of leaching extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends Anal Chem* 22, 152-9.
- Schnitzer, M., Turner, R.C., Hoffman, I. (1964) A thermogravimetric study of organic matter of representative Canadian podzol soils. *Can J Soil Sci* 44, 7-13.

- Sun, B., Zhao, F.J., Lombi, E. et al. (2001) Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environ Pollut* 113, 111–20.
- Szava-Kovats, R.C. (2008) Grain-size normalisation as a tool to assess contamination in marine sediments: Is the <63 μ m fraction fine enough?. *Mar Pollut Bull* 56, 629-32.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 51 844-51.
- Turekian, K.K., Wedepohl, K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull Geol Am* 72, 175.
- Van Benschoten, J.E., Matsumoto, M.R. (1997) Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils. *J Environ Eng* 123, 217-24.
- Vandevivere, P., Hammes, F., Verstraete, W. et al. (2001) Metal decontamination of soil, sediment, and sewage sludge by means of transition metal chelant [S,S]-EDDS. *J Environ Eng* 127, 802-11.
- Wiesmann, M., Nehring, K. (1951) *Agrikulturchemisches Praktikum*. Paul Parey, Berlin.
- Yu, J., Klarup, D. (1994) Extraction kinetics of copper, zinc, iron and manganese from contaminated sediment using disodium ethylenediaminetetraacetate, *Water Air Soil Pollut* 75, 205-25.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES GENERALES

En este apartado, y considerando los objetivos previstos en la Tesis Doctoral, se detallan las principales aportaciones y conclusiones alcanzadas.

En referencia al objetivo relacionado con la caracterización físico-química de los sedimentos de la bahía de Cádiz en zonas adyacentes a vertidos antropogénicos, se puede concluir lo siguiente:

1. Las tres zonas estudiadas (puerto de Cádiz, astilleros de Puerto Real y astilleros de San Fernando) presentaron mayores contenidos de fracción fina, MO, CO, NT, CaCO_3 y metales pesados con respecto a la zona de control localizada en el saco interno de la bahía de Cádiz, sin influencia de ningún tipo de vertido. Asimismo, los sedimentos que detectaron los valores más elevados de MO, CO, NT y metales pesados fueron los procedentes de las zonas de astilleros de San Fernando (S12, S13, S14); astilleros de Puerto Real (S9, S10); puerto de Cádiz (S1, S2, S3, S4 y S5).
2. La relación C/N, para todas las estaciones, excepto la estación control, superan el valor 10, indicando, por tanto, el origen antropogénico de la materia orgánica presente.
3. Al comparar los resultados entre las tres zonas de estudio se observó, que los sedimentos con mayores niveles de metales pesados fueron los correspondientes al puerto de Cádiz (S2, S3, S4 y S6), tal y como reveló el factor de contaminación (CF) y el índice de carga contaminante (PLI), debido a su cercanía a un polígono industrial, especialmente la muestra S6 anexa a una cementera donde se detectaron valores elevados de mercurio.

Respecto a la aplicación de los análisis termogravimétricos para el conjunto de muestras de sedimentos analizadas (n=14) en los distintos escenarios estudiados, las conclusiones fueron las siguientes:

4. Se obtuvieron estimaciones semi-cuantitativas para varios de los parámetros con respecto a las pérdidas de peso en el intervalo (200-400°C), para los parámetros: MO ($R^2 = 0,92$), CO ($R^2 = 0,82$) y NT ($R^2 = 0,96$); así como el intervalo (400-650°C) con el contenido de arcilla ($R^2 = 0,87$) y el intervalo (650-950°C) para el contenido de CaCO_3 ($R^2 = 0,90$).

5. A través de una representación gráfica basada en los resultados termogravimétricos en los rangos de temperatura 200-650°C y 650-900°C, y el índice de carga de contaminación por metales (PLI), se pueden seleccionar aquellas estaciones que pudieran ser objeto de una caracterización más pormenorizada, sirviendo de preselección (*screening*) del conjunto de ellas. Asimismo, este tipo de diagramas se ha mostrado como una herramienta útil para estimar cualitativamente el grado de contaminación de los sedimentos portuarios afectados por vertidos antropogénicos.

En referencia al objetivo sobre la evaluación del posible empleo de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) en los sedimentos estudiados, se concluye:

6. Esta técnica, demostró ser una herramienta alternativa útil para identificar los compuestos orgánicos e inorgánicos de sedimentos, tales como carbón orgánico, arcillas, los grupos carboxilatos (COO^-) donde pueden adsorberse los contaminantes metálicos. Asimismo, permitiría la determinación simultánea de más de un analito o propiedad de interés a partir del espectro registrado de la muestra de sedimento de una forma rápida y sin ningún pretratamiento químico.

Sobre el uso de la técnica acoplada de análisis termogravimétrico con espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (ATG-FTIR), los resultados concluyeron lo siguiente:

7. La comparación de ambos procesos pirólisis (atmósfera inerte) y combustión (atmósfera oxidante) de un sedimento, registró una mayor pérdida de peso para el proceso de combustión en el rango (200-600°C), debido a la mayor volatilización de la materia orgánica, detectando una mayor cantidad de compuestos orgánicos en el espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Este hecho implica que se haya seleccionado el proceso de combustión para propiciar la identificación en el infrarrojo de distintos compuestos orgánicos.

8. La degradación térmica de sedimentos contaminados tiene lugar en 4 rangos diferenciados: (100-200°C); (200-400°C); (400-600°C); (600-900°C). Los gases generados que se identificaron en el FTIR han sido: vapor de agua, monóxido de carbono, hidrocarburos alifáticos, éter aromático, amoníaco y adicionalmente altos niveles de dióxido de carbono para zonas más contaminadas; mientras que las zonas las limpias o de control presentaban únicamente vapor de agua y dióxido de carbono en menor cuantía. Estos resultados ponen de manifiesto que el posible uso del *ATG-FTIR* como una técnica viable de preselección (*screening*) de sedimentos contaminados.
9. Son varias las ventajas que, adicionalmente, presenta la técnica acoplada (*ATG-FTIR*) en su aplicación al estudio de sedimentos, en comparación con los métodos estandarizados. La principal es que no se requiere ninguna preparación de la muestra o la etapa de extracción con disolvente, siendo un análisis mucho más rápido y económico (ya que no consume reactivos). Es una técnica que proporciona a través de un único análisis información de distintos parámetros pudiendo, asimismo, procesar un mayor número de muestras que otras técnicas estándar de análisis de sedimentos. La información suministrada permite identificar, caracterizar y hacer un seguimiento de la evolución de un posible episodio de contaminación de los sedimentos, siendo una herramienta de gran utilidad en planes de vigilancia ambiental.

Sobre el seguimiento de procesos de descontaminación de sedimentos mediante la técnica termogravimétrica (ATG), se concluyó lo siguiente:

10. Se ha desarrollado un protocolo de descontaminación de sedimentos mediante la extracción de metales pesados utilizando distintos agentes quelantes. Los resultados obtenidos muestran que la extracción mediante EDTA (0,3M) con un pH ácido (3,8) es la más adecuada para la extracción de metales pesados. Adicionalmente, se ha puesto de manifiesto la posibilidad de evaluar la efectividad del proceso de descontaminación mediante la utilización del análisis termogravimétrico de los sedimentos.

ANEXOS

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Índice de Tablas

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Tabla 2.1. Distintos sistemas de clasificación de clases texturales según el tamaño de partículas. (p 10).

CAPÍTULO 3. MATERIAL Y MÉTODOS

Tabla 3.1. Localización de las estaciones de muestreo. (p 50).

Tabla 3.2. Composición en metales de los materiales de referencia utilizados. (p 61).

Tabla 3.3. Métodos analíticos empleados en la determinación de los metales en sedimentos. (p 63).

Tabla 3.4. Resultados de la descomposición térmica de oxalato cálcico monohidratado. (p 68).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- Capítulo 4.1

Table 1. Locations of sampling stations and mean values of the variables analysed. (p 96).

Table 2. Weight losses corresponding to the main peaks shown in the thermograms and its corresponding temperature range (°C). (p 101).

- Capítulo 4.2

Table 1. Locations of sampling stations and values of the parameters relating to the granulometric fraction and organic matter (OM) in the sediments. (p 115).

Table 2. Heavy metal concentrations in sediment samples from the study area and the reference background (Turekian and Wedepohl, 1961). (p 119).

Table 3. Metal contamination factors (CFs) and pollution load indices (PLIs) for sediments at all studied stations. (p 120).

Table 4. Weight losses (% of total sample weight) corresponding to both temperature ranges (°C) in the analyzed sediments. (p 124).

- **Capítulo 4.3**

Table 1. Calculated values from the TG–DTG analysis. (p 141).

Table 2. Reported FTIR peaks for gases evolved from sediment pyrolysis and combustion, with their temperature ranges and maximum peak intensity temperatures. (p 144).

- **Capítulo 4.4**

Table 1. Selected sediments characteristics. (p 160).

- **Capítulo 4.5**

Table 1. Physicochemical characteristics of the sediments. (p 178).

Table 2. Relative weight losses in selected temperature intervals during thermogravimetric analysis (TGA) analyses. (p 181).

Índice de Figuras

CAPÍTULO 3. MATERIAL Y MÉTODOS

Figura 3.1. Localización de las distintas zonas de ubicación de las estaciones de muestreo del sedimento. (p 46).

Figura 3.2. Imagen de la draga Van Veen empleada para los muestreos. (p 47).

Figura 3.3a. Fotografías de las estaciones muestreadas en la bahía de Cádiz. (p 48).

Figura 3.3b. Fotografías de las estaciones muestreadas en la bahía de Cádiz. (p 49).

Figura 3.4. Esquema de procesado del sedimento marino en el laboratorio. (p 51).

Figura 3.5. Esquema de la secuencia del análisis granulométrico realizado sobre los sedimentos. (p 53).

Figura 3.6. Foto del equipo de digestión BlocDigest y del equipo de destilación PRO NITRO y el tritador automático empleados para el análisis del nitrógeno Kjeldahl. (p 58).

Figura 3.7. Fotografía del calcímetro Bernard utilizado en la determinación de los carbonatos. (p 60).

Figura 3.8. Esquema del protocolo seguido para la extracción de metales en sedimentos contaminados. (p 64).

Figura 3.9. Analizador STA 6000 Perkin Elmer y vista de una sección del aparato. (p 66).

Figura 3.10. Curvas de ATG y DTG de la descomposición de oxalato cálcico monohidratado. (p 68).

Figura 3.11. Curvas ATG y DTG para ensayos de pirólisis de sedimento con variación de velocidad de calentamiento (10°C/min: negro; 20°C/min: rojo; 40°C/min: verde). (p 70).

Figura 3.12. Curvas ATG y DTG para ensayos de pirólisis de oxalato cálcico con variación de velocidad de calentamiento (10°C/min: negro; 20°C/min: rojo; 40°C/min: verde). (p 71).

Figura 3.13. Curvas DTG para ensayos de pirólisis de sedimento con variación de la cantidad de masa (17,5 mg: negro; 25,7 mg: rojo). (p 72).

Figura 3.14. Esquema del sistema óptico de un espectrofotómetro FTIR. (p 77).

Figura 3.15. Reflexión total interna y cristal de reflexión interna (diamante) utilizando el sistema ATR. (p 78).

Figura 3.16. Frecuencias de vibración en el infrarojo (Keller et al., 1998). (p 79).

Figura 3.17. SpectrumTM 100 FTIR Spectrometer, Perkin Elmer. (p 80).

Figura 3.18. Spectrum 100 TM conectado con interfase TL 8000 a STA 6000 (ATG-FTIR). (p 82).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- Capítulo 4.1.

Fig.1. Map of the studied area showing the location of the sampling stations. (p 97).

Fig.2. Relationship between OC (%) and TN (%) for sediments. (p 98).

Fig.3. FTIR absorption spectrums trace for sample sediment (S14) and control (S11). (p 99).

Fig.4. TG and DTG curves of sediment at a heating rate of 10 °C min⁻¹ under nitrogen atmosphere traces are from one sample (S14). (p 101).

Fig.5. Linear regression fit between weight losses (%) and chemical analysis: OM (%), OC (%), TN (%), silt (%) and CaCO₃ (%). (p 103).

Fig.6. Comparison of experimental values (■) and estimate values (■) of OM (a), OC (b), TN (c), clay (d) and CaCO₃ (e) in sediment samples. (p 104).

- Capítulo 4.2

Fig.1. Map of the studied area showing the location of the sampling stations. (p 116).

Fig.2. ATR-FTIR spectra of marine sediments sampled from: (a) the port of Cádiz, (b) the Puerto Real shipyard, (c) control sediment (S11) and (d) the San Fernando shipyard. (p 122)

Fig.3. TG and DTG curves of sediment at a heating rate of 10°C min⁻¹ under a nitrogen atmosphere. Traces are from one sample (S14). (p 123)

Fig.4. Percentage difference between W₂ (650–900°C) and W₁ (200–650°C) in the studied samples. (p 125).

Fig.5. Percentage difference between the fine and coarse fractions in the studied samples. (p 125).

Fig.6. Dendrogram showing station groups formed by group averaging cluster analysis of the elemental concentrations. (p 126).

Fig.7. Distribution of polluted sediments in a 3D diagram based on thermogravimetric analysis. (p 127).

- Capítulo 4.3

Fig.1. FTIR absorption spectrum of the studied sediment. (p 140).

Fig.2. TG and DTG curves of sediment at a heating rate of 10 °C min⁻¹ under nitrogen atmosphere (a) and air atmosphere (b). (p 142).

Fig.3. Three-dimensional FTIR spectra of gases resulting from the pyrolysis of sediment at a heating rate of 10 °C/min. (*p* 144).

Fig.4. FTIR spectra obtained for gases evolved from the pyrolysis of sediment after heating to 116 °C (a); 487 °C (b); 700 °C (c) and 850 °C (d). (*p* 145).

Fig.5. Three-dimensional FTIR spectra of gases resulting from the combustion of sediment at a heating rate of 10 °C/min. (*p* 147).

Fig.6. FTIR spectra obtained for gases evolved from the combustion of sediment after heating to 120 °C (a); 317 °C (b); 489 °C (c) and 720 °C (d). (*p* 148).

- Capítulo 4.4

Fig. 1. Location of study area and indication of sampling sites. (*p* 158).

Fig. 2. TG and DTG curves during thermal degradation of sediment S1. (*p* 163).

Fig. 3. Gram–Schmidt plot during thermal degradation of sediment S1. (*p* 163).

Fig. 4. FTIR spectra obtained for gases evolved from the combustion of sediment S1 after heating to 120 °C (a); 292 °C (b); 493 °C (c) and 741 °C (d). (*p* 164).

Fig. 5. TG and DTG curves during thermal degradation of sediment S2. (*p* 165).

Fig. 6. Gram–Schmidt plot during thermal degradation of sediment S2. (*p* 166).

Fig. 7. FTIR spectra obtained for gases evolved from the combustion of sediment S2 after heating to 500 °C (a) and 750 °C (b). (*p* 166).

- Capítulo 4.5

Fig.1. Result of sediments extraction tests. (*p* 179).

Fig.2. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermogravimetric curve (DTG) of sediment S1 (a) untreated, and treated with (b) sodium citrate, (c) EDTA (pH 8) and (d) EDTA (pH 3.8). (*p* 181).

